

电 化 学 工 作 站

软 件
简 要 操 作 手 册

（版本：4.9.005）

目　　录

注 意 事 项

1. 四根电极接线不能空置！只能与实际体系连接，或插回 Dummy Cell 中。
2. 在采用两电极体系时，WE 与 S 相连接，RE 与 CE 相连接；采用三电极体系时，WE 与 S 仍然相连接；仅在四电极体系时才分开。
3. 保存文件时，由路径至文件名称都不能有中文字符！否则不能打开文件。
4. 在保存文件功能上，对于循环伏安或线性扫描方法，提供下述三种保存方式，其余的仅有(1)和(3)两种方式:

   (1) “主窗口——Files 菜单——Save scan as”，把每一圈的数据保存为一份文件，以方便对曲线进行分析；

   (2) “主窗口——Files 菜单——Save data as——Save data buffer as”，可把多圈扫描结果保存在同一份文件之中，以方便对不同扫描圈的数据进行对比。这种文件打开时需要用“主窗口——Files 菜单——Load data buffer”命令。

   (3) “Data Presetation 窗口——File 菜单——Save work data 保存工作数据”，此时保存的是经修饰后的数据结果。

5. 在 GPES 软件中，保存文件时，会自动保存三份文件：*.i?i、*.i?w、*.o?w；在 FRA 软件中，保存文件时会自动保存两份文件：*.dfr、*.pfr。在复制文件是必须三份文件（或两份）全部复制！否则无法打开文件。

第一章　　软 件 的 安 装

1. 首先，不要把仪器与电脑相连接，等安装程序完成并重启电脑后才插入 USB 连线。
2. 把原版的 AUTOLAB 软件光盘放入电脑光驱之中，可自动运行。
3. 选择“ 首次安装软件 ”；
4. 显示如下，按“ NEXT ”



5. 显示“ 软件产品声明 ”，按“ Yes ”：



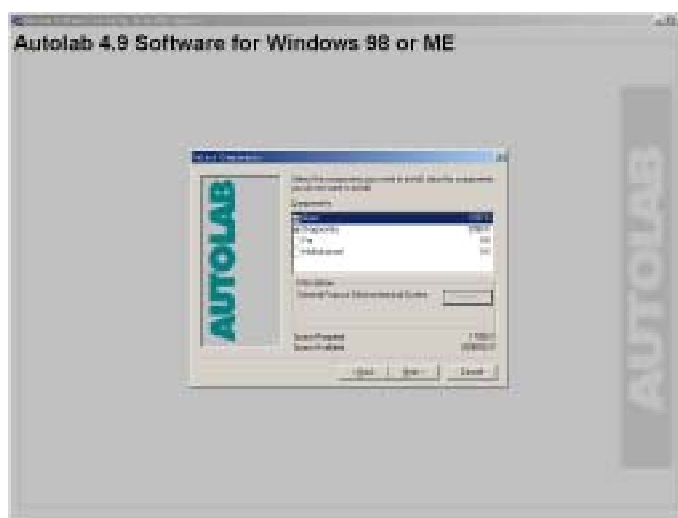
6. 显示“ 自述文件 ”，按“ NEXT ”：



7. 选择“ 程序的安装路径”，通常默认 C 盘根目录下；



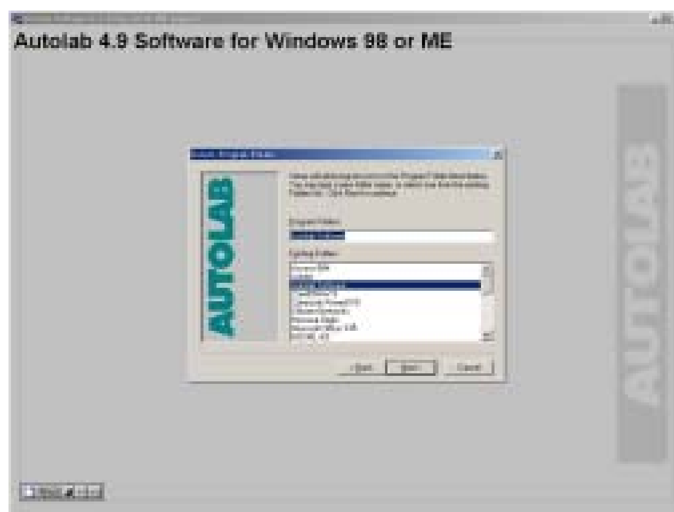
8. 选择相应的软件功能。其中，Gpes 和 Diagnostics 是必需的程序。Fra 则要求带有 FRA 模块的仪器才需要安装。Mutlichannel 只应用于多通道型仪器上。



9. 选择“ 仪器接口形式 ”，在 2003 年后的产品，基本上采用 USB 接口，因此，选择默认的选项“ Autolab-USB(Internal) or Autolab-USB Interface box ”。按“ NEXT ” 进入下一步。



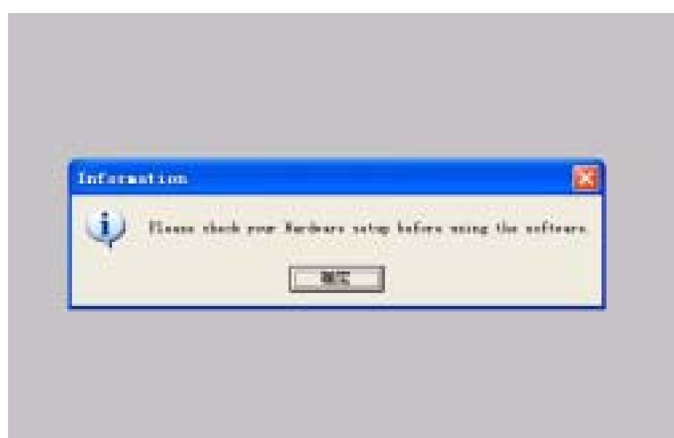
10. 选择在 Windows 系统开始菜单中的快捷模式，然后按“ NEXT ” 进入下一步安装过程。



11. 如果以前已安装过 AUTOLAB 软件，则会出现以下界面，允许用户选择是否把原有的目录备份。



12. 然后，出现界面，请再确认本仪器的配置。



13. 显示配置面板，根据仪器的实际配置选择相应的项目。通常情况下可以选择默认方式。（因基本上会把相应客户的配置文件已复制于本光盘内）

14. 安装完成后，按 Finish：

15. 如果在第一步中软件还有升级版本，则选择“ No， I will restart my computer later ”，按“ Finish ”进入第 15 步。否则，选择“ Yes， I want to restart my computer now ”，按“ Finish ”。进入下一步。

16. 选择“ 升级软件 ”，按照提示进行相应的操作。最后，回到第 13 步。

17. 电脑重启后，电脑会显示连接错误。此时，再打开仪器电源，并把 USB 线插入电脑 USB 接口中。

18. 在 Windows ME/2000/XP 系统下，电脑会显示“ 发现新硬件 ”。选择“ 指定路径和目录 ”，按“ 下一步 ”。选择目录“ C：/AUTOLAB/USB ”，安装在该目录下的驱动程序。此步骤需重复执行两次。
19. 按鼠标右键点击桌面右下角的界面图标，选择“ Restore——Refresh ”重新连接。正常状态下应该可以连接正常。把该窗口最小化。
20. 如果是新版的软件，软件还会自动对仪器的接口模块进行检测是否需要升级，如需要升级，请具体根据图示进行。

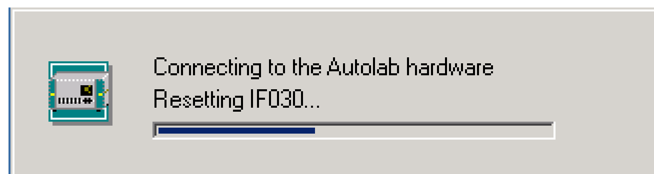
    注：在升级过程中必须保证电脑及仪器的电源正常！否则会损坏仪器的接口模块！

第二章　　简 要 操 作 说 明

一　开机

1） 先开启电化学工作站电源开关；

2） 再开启电脑电源开关，出现如下图显示框，计算机会自动连接到仪器。

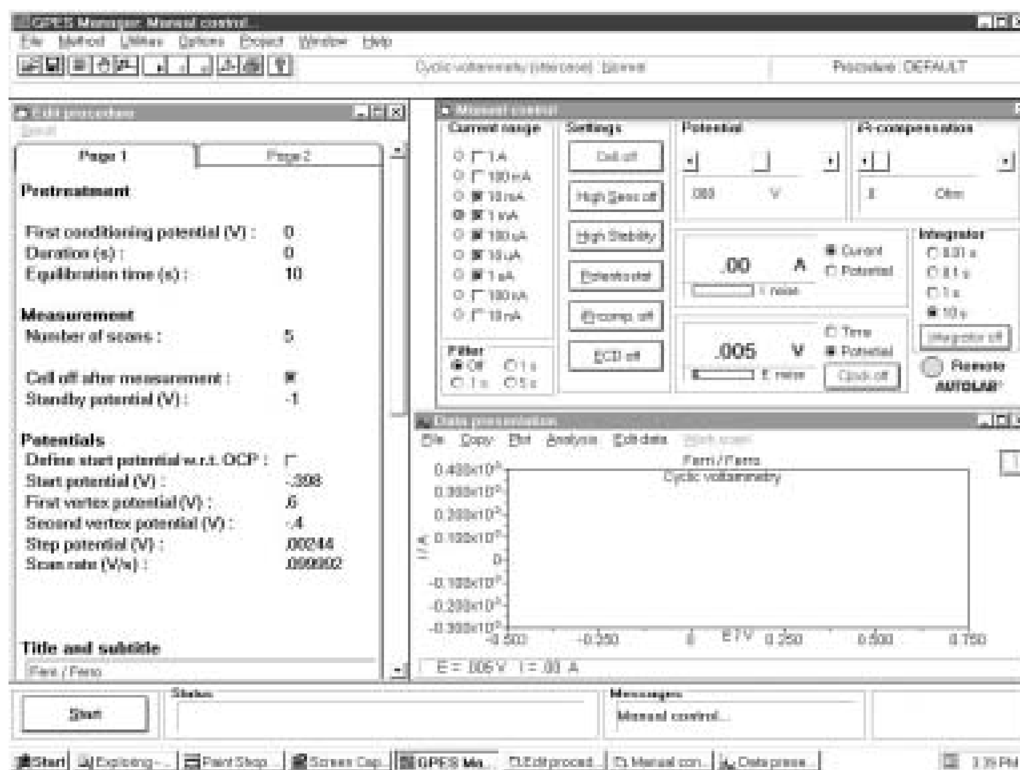


3） 连接正常时，在电脑显示屏右下角出现图标。

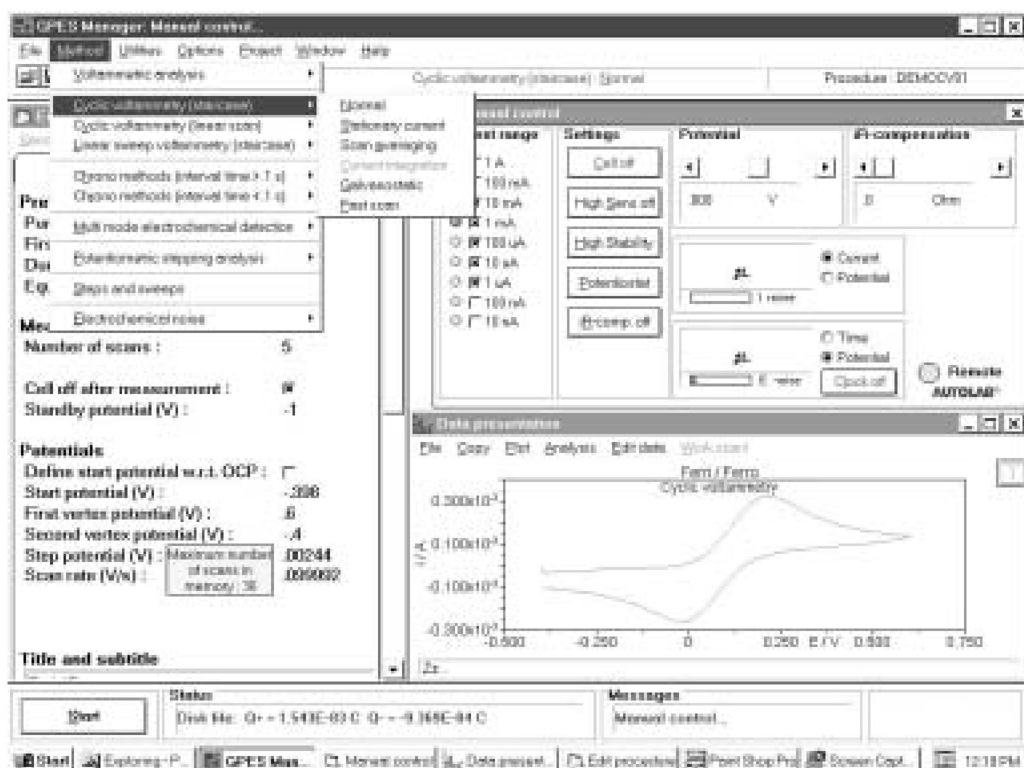
二　测试步骤

1 General Purpose Electrochemical Software (GPES 通用电化学软件)

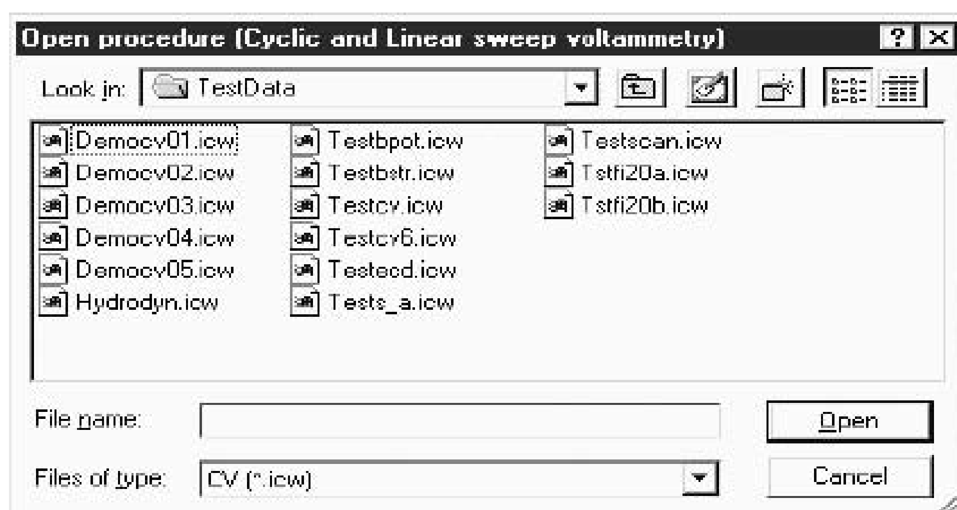
1.1　点击桌面上图标，（或：开始——程序——Autolab Softwares——Gpes），开启恒电位仪通用电化学测量程序 GPES。



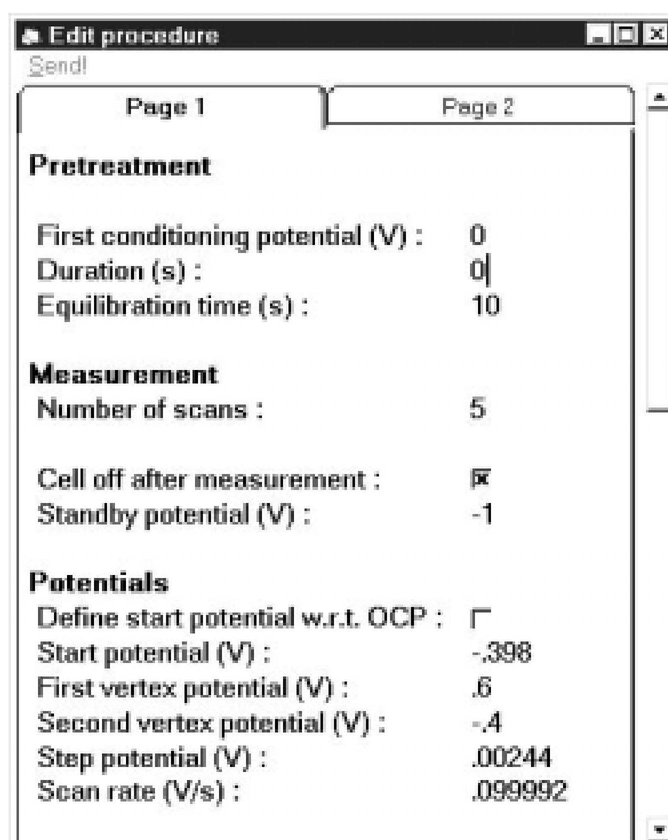
1.2　在 GPES 软件 Method 菜单下选择所需的电化学方法。



1.3　在 File 菜单下调用原有的测量条件文件。



1.4　选定所用的测量条件文件后，在屏幕左侧的 Edit procedure 窗口可以编辑测试条件。（具体的测量条件含义详见附件）。



1.5 在 Manual control（手工控制）对话框中，选择合适的项目。

1.6 设定完毕测试条件，再次检查无误后，点击屏幕左下角的Start按钮，开始测试。

1.7 测量结束后，先保存测量结果。对于 CV 和 LSV 方法，保存方式有三种，其余的只有 1、3 两种：

a) 窗口——File——Save scan as：把测量结果另存为一份文件。此时，在 CV 和 LSV 方法中，每份文件只能保存一个循环的扫描数据。并且，此种方式仅能保存原始数据。

b) 主窗口——File——Save data——Save data buffer as :把缓存器中的数据保存为一份缓存文件。此时，在 CV 和 LSV 测试中，一份文件可以有多个循环的扫描结果。

c) Data presetation 窗口——File——Save work data：此时可保存经修饰后的数据，包括曲线平滑、删除某些误点等。

1.8 各种曲线的分析。

2 Frequency Response Analyser Software（FRA 电化学阻抗软件）

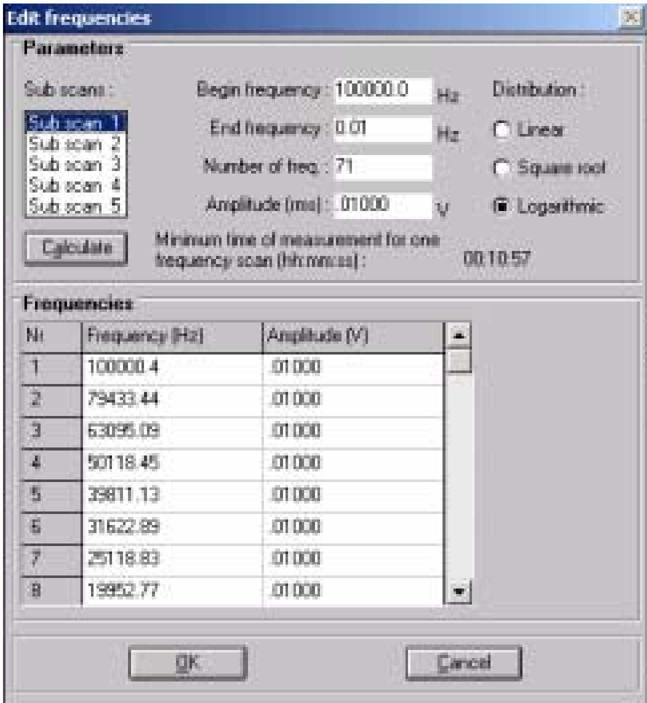
2.1　点击“ 开始——程序——Autolab Softwares——Fra ”，开启 FRA 分析软件。

2.2　在 Method 菜单下选择所需的分析方法



2.3　在 File 菜单下调用原有的测量条件文件。

2.4　在 Edit frequencies 对话框内，设置相应的测试参数：



说明：此对话框内，可以设定开始扫描频率(begin fre)和终止频率(end fre)，并根据两者的差值来确定测量的频率点数，(推荐选择每一个数量级取 10 个频率，总频数 = 数量级数 X10+1），点击计算（Calculate），如果需要也可以重新设置所需的具体频率值。设定完毕后点击 OK 即可（推荐：begin fre 为高频，而 end fre 为低频）。

2.5　在 Edit precedure 对话框内，设置处理及测试条件。

2.6　设定完毕后，点击 Start 按钮开始测量。

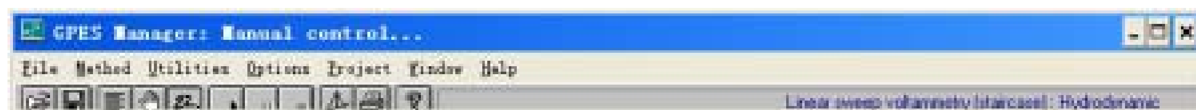
2.7　软件会出现默认的 Z’ ~ -Z”图，可以选择菜单 “ Data Presentation——View ” 中，打开其他所需的曲线图，常用 Bode 图。

2.8　测量完成后，先保存数据，以免软件出错而造成数据丢失。

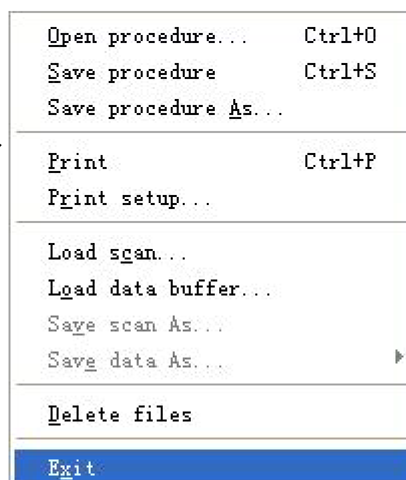
2.9　对曲线进行各种分析。

第三章　　GPES 软 件

1　主窗口：



1.1 文件菜单 File



1.1.1 Open procedure

打开测量条件

测量条件是作为一份独立的文件保存，该文件包含了所有的测量参数，

1.1.2 Save procedure

保存测量条件

允许用户把修改的测量条件保存在当前目录下。

1.1.3 Save procedure as

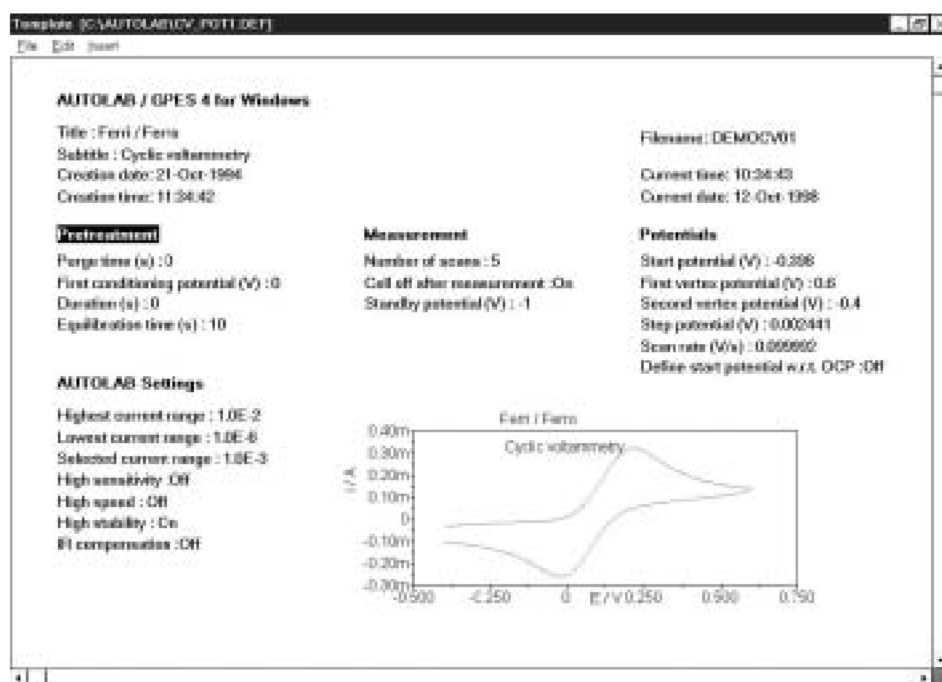
另存测量条件

允许用户把修改的测量条件另存在自选的目录下。

1.1.4 Print

打印

直接在所连接的打印机打印所选择的内容。打印格式默认为 GPES 标准模版，如右图所示。



1.1.5 Print setup

打印设置

设置打印的模式。

1.1.6 Load data (或 Load scan)

调用测量数据结果

允许调用所保存的测量数据。也可以按<Shift>或<Control>键，多选文件，以便直接进行叠加显示。（最多 10 份文件）

1.1.7 Load data buffer

调用数据缓存文件

允许调用所保存的数据缓存文件。在 CV 和 LSV 测量时，这种文件可同时保存多个扫描的数据。

1.1.8 Save data （或 Save scan as）

保存测量结果

通常状态下，允许保存测量结果。在 CV 或 LSV 状态时，用户可选择保存多个扫描中的某一扫描。

1.1.9 Save data as

另存数据

1.1.9.1 Save data buffer as

保存缓存文件

在 CV 或 LSV 下，把多圈扫描保存在同一份数据缓存文件之中。

1.1.9.2 Export to scanno. Vs Q+，Q- file

输出为扫描次数 ~ 阴阳极交换电量的文件

允许用户把测量数据以 " 扫描次数~阴阳极交换电量 " 的格式保存，方便对不同扫描的交换电量进行分析。

1.1.9.3 Export Chrono data

输出为记时文件

此选项仅在 CV 时。在 CV 测量时，允许用户设定在边界电位下进行记时测量。因此，本选项供用户把此时的记时测量结果单独保存。

1.1.9.4 Export to BAS-DigiSim data

输出为 BAS-DigiSim 格式文件

仅在 CV 时。允许用户把数据保存为 DigiSim 软件能读取的格式。这是一种带有默认扩展名（.TXT）的 ASCII 文件。

1.1.9.5 Export data buffer to text file

把数据缓存文件输出为文本文档

仅用于 CV 或 LSV 下。可把数据缓存文件输出为普通的文本文档格式。

1.1.10 Delete Files

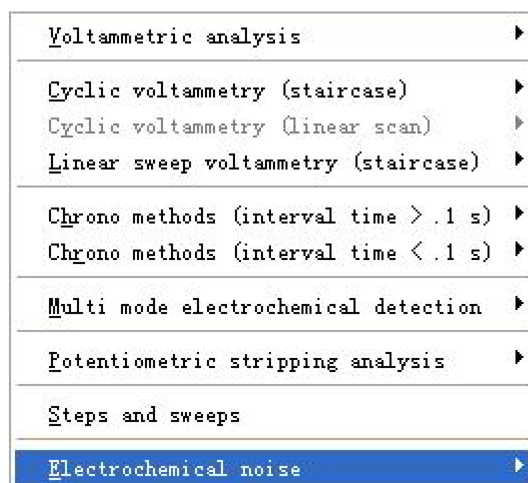
删除文件

允许用户删除测量条件及测量数据文件。删除时，仅显示条件文件，但可同时把对应的数据文件也删除。但，该操作不能恢复！

1.1.11 Exit

退出程序

退出整个 GPES 程序。



1.2测量方法菜单 Methods

1.2.1 Voltmammetric Analysis 伏安分析法

1.2.1.1 Sampled DC 取样直流

1.2.1.2 Normal Pulse Voltammetry 常规脉冲

1.2.1.3 Differential Pulse Voltammetry 差分脉冲

1.2.1.4 Differential Normal Pulse Voltammetry 差分常规脉冲

1.2.1.5 Square Wave Voltammetry 方波

1.2.1.6 AC Voltammetry 交流伏安

1.2.1.7 AC 2nd Harmonic Voltammetry 二次谐波交流伏安

1.2.2 Cyclic Voltammetry (staircase) 循环伏安法(阶梯波)

1.2.2.1 Normal mode 常规模式

1.2.2.2 Stationary current 稳态电流

1.2.2.3 Scan Averaging 扫描平均

1.2.2.4 Current Intergration 积分电流

1.2.2.5 Galvanostatic Cyclic Voltammetry 电流控制循环伏安法

1.2.2.6 Fast scan Voltammetry 快速扫描

1.2.3 Cyclic Voltammetry (linear scan) 循环伏安法(线性波-配置 SCANGEN 模块)

1.2.3.1 Normal mode 常规模式

1.2.4 Linear Sweep Voltammetry (staircase) 线性扫描法(阶梯波)

1.2.4.1 Normal mode 常规模式

1.2.4.2 Stationary current 稳态电流

1.2.4.3 Scan Averaging 扫描平均

1.2.4.4 Current Intergration 积分电流

1.2.4.5 Galvanostatic Cyclic Voltammetry 电流控制线性扫描法

1.2.4.6 Fast scan Voltammetry 快速扫描

1.2.4.7 Hydrodynamic 流体力学线性扫描法

1.2.5 Chrono Methods(interval time >0.1s) 记时方法(取样间隔>0.1s)

1.2.5.1 Amperometry 记时电流法

1.2.5.2 Coulometry 记时库仑法

1.2.5.3 Potentiometry (zero current)零电流记时电位法（即 OCP）

1.2.5.4 Potentiometry (galvanostatic)电流控制记时电位法

1.2.6 Chrono Methods(interval time <0.1s) 记时方法(取样间隔<0.1s)

1.2.6.1 Amperometry 记时电流法

1.2.6.2 Coulometry 记时库仑法

1.2.6.3 Potentiometry (zero current)零电流记时电位法（即测量开路电位 OCP）

1.2.6.4 Potentiometry (galvanostatic) 电流控制记时电位法

1.2.7 Multimode Electrochemical Detection 多模式电化学测量

1.2.7.1 DC Amperometry 直流安培法

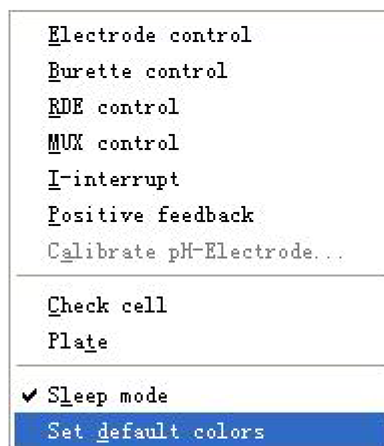
1.2.7.2 Multiple Pulse Amperometry 多脉冲安培法

1.2.7.3 Differential Pulse Amperometry 差分脉冲安培法

1.2.8 Potentiometric Stripping Analysis 溶出伏安分析

1.2.8.1 Chemical Stripping 化学溶出分析

1.2.8.2 Constant Current 电流控制溶出分析



1.2.9 Steps and Sweep 阶跃与扫描

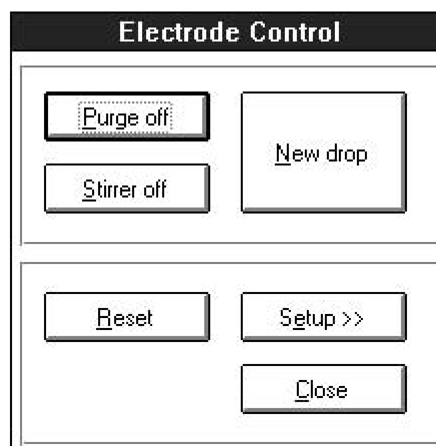
1.2.10 Electrochemical Noise 电化学噪声

1.3 辅助设备 Utilities

1.3.1 Electrode control

电极控制

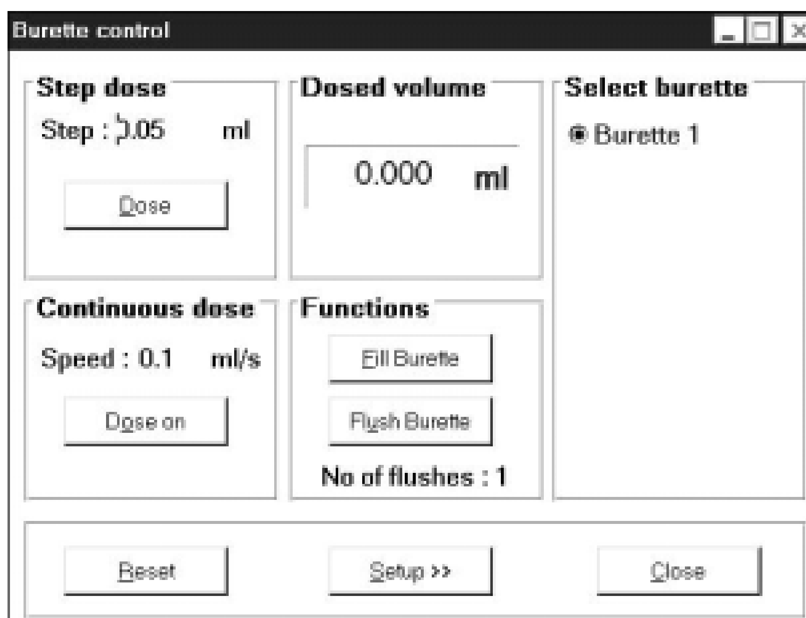
允许用户对所连接的滴汞电极进行控制，包括：通气开关、搅拌开关、更新汞滴等。



1.3.2 Burette Control

进样器的控制

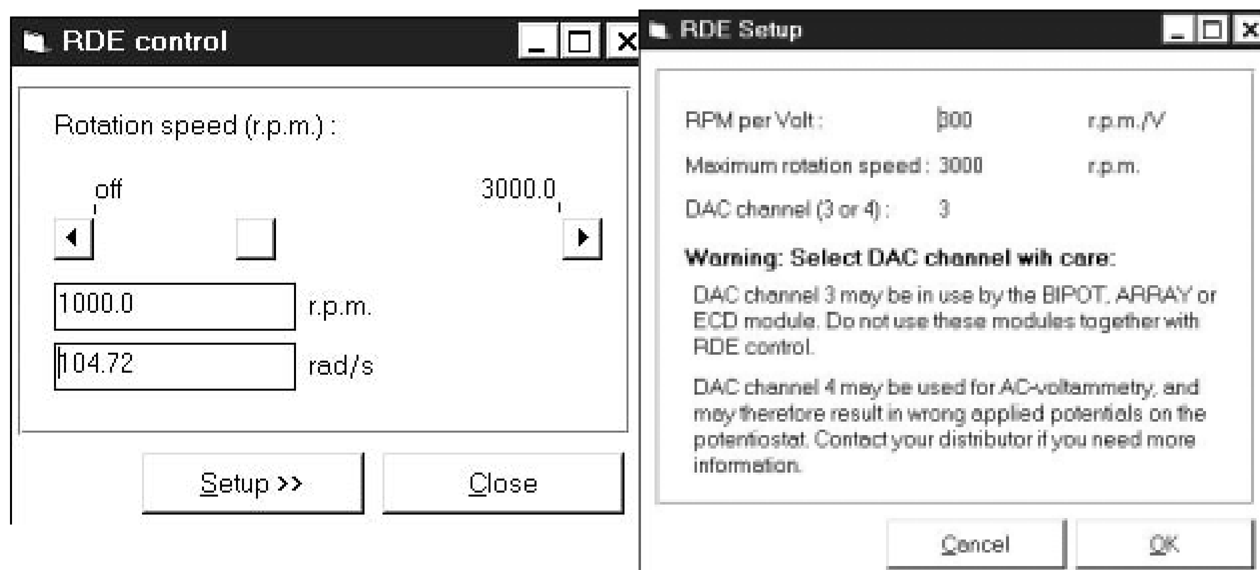
允许控制与 DIO48 接口相连接的自动进样器，可以控制的内容包括：进样体积、连续进样的速率等。



1.3.3 RDE control

旋转圆盘电极控制

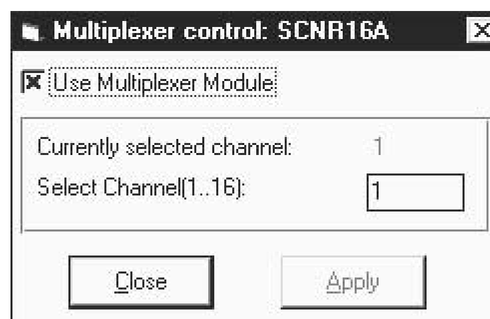
用于控制与 DAC164 模块相连接的旋转圆盘电极（RDE），设置旋转速率。



1.3.4 MUX control

样品切换器的控制

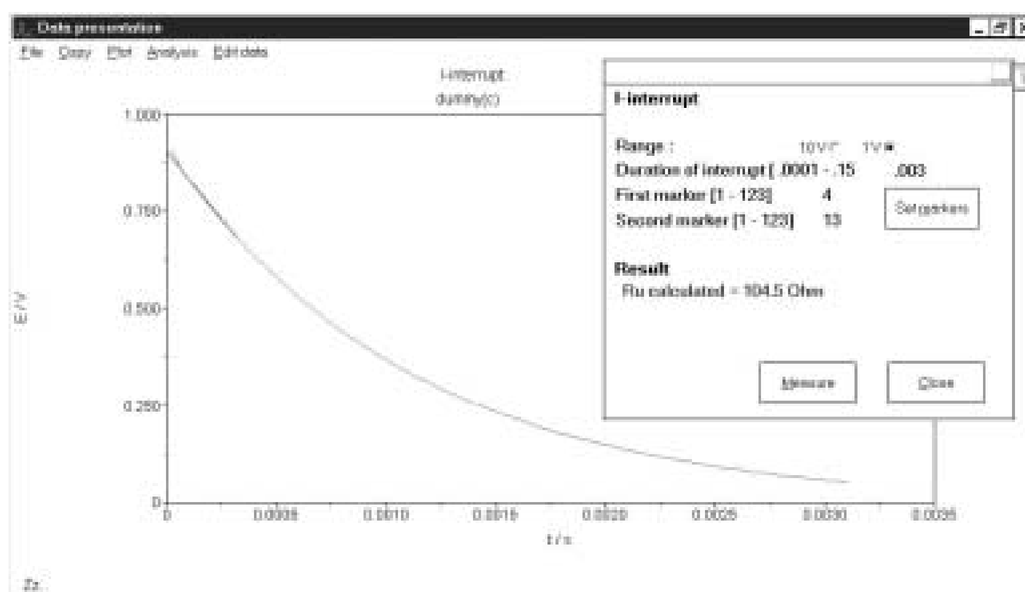
用于控制仪器所带有的多样品切换器模块，选择所需要的测量通道。



1.3.5 I-interrupt

电流中断测试

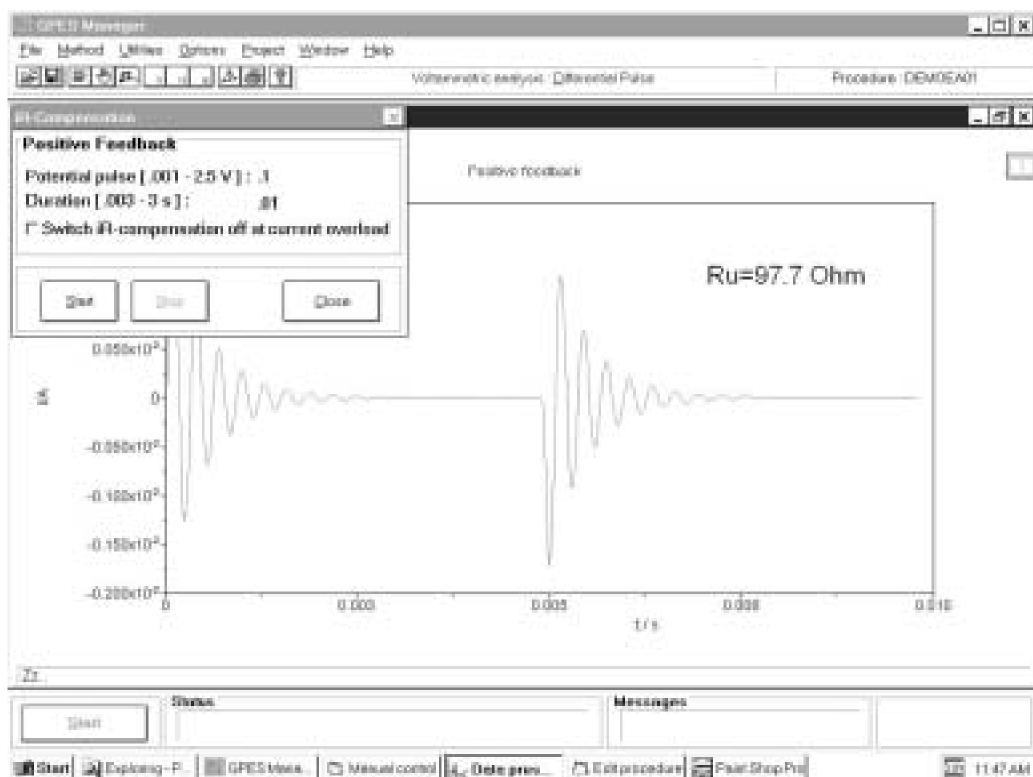
专用于测量电解池的欧姆阻抗。仅适用于 PGSTAT12/30/100 型。



1.3.6 Positive feedback

正反馈

用于电解池欧姆电阻的测量和补偿。



1.3.7 Calibrate pH-Electrode

pH 电极校正

用于校正所连接的 pH 电极。

pH Calibration

Current pH measured

E: **0.000** V   pH: **7.00**   Drift: + - **0.000** pH units/s

Calibration Settings

pH Buffer 1: 7.00   E: 0.001 V   Accept

pH Buffer 2: 4.00   E: 0.186 V   Accept

Buffer temperature: 298.0 K

OK   Cancel

1.3.8 Check cell

电解池试验

用于控制电极连接及外部噪声水平测量。

Check cell

Cancel Measure

Check Electrodes : All OK
-.909 +/- .000 mA
-.909 +/- .000 mA
-.909 +/- .000 mA
-.909 +/- .000 mA
-.909 +/- .000 mA

1.3.9 Plate

电镀条件

提供一个简易的电镀控制条件。允许用户设置三个电镀电位及其电镀时间、更改电位之前的等候时间、最后的电镀电位。

Plating parameters

First
Potential : 0.1 V
Time : 10 s

Final
Potential : 0.4 V
Time : 40 s

Second
Potential : 0.2 V
Time : 20 s

Wait time
With cell off : 5 s

Third
Potential : 0.3 V
Time : 30 s

Confirmation
Cancel Plate

1.3.10 Sleep mode

休眠模式

用于取消显示器中实时显示测量值的功能。此时，仅不显示当前的测量数值，整个测量仍旧进行，数据也仍旧记录。再次点击后可恢复显示。

1.3.11 Set default colors

把当前颜色设为默认值

把当前所设定的颜色作为默认值保存，以方便以后的使用。

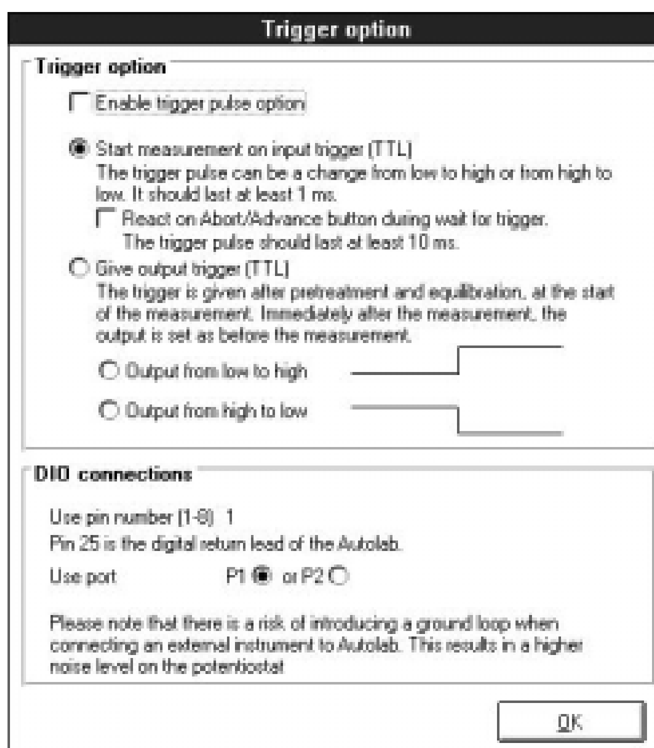
1.4选项 Options

Trigger
✔ Rescale after measurement
✔ Rescale during measurement
Procedure name in Data presentation
Show all GPES files in File dialog box

1.4.1 Trigger

外部信号触发

利用 DIO48 接口，允许由外部设备提供 TTL 激发信号进行控制和测量。



1.4.2 Rescale after measurement

测量结束后自动调整坐标

允许或不允许测量之后自动进行坐标的调整。

1.4.3 Rescale during measurement

测量过程中自动调整坐标

允许或不允许在测量过程中自动进行坐标的调整。

1.4.4 Procedure name in Data presentation

在数据分析窗口中显示文件名

允许在数据分析窗口的下方显示当前的文件名，有助于在直接打印或复制图片时得到曲线的文件信息。

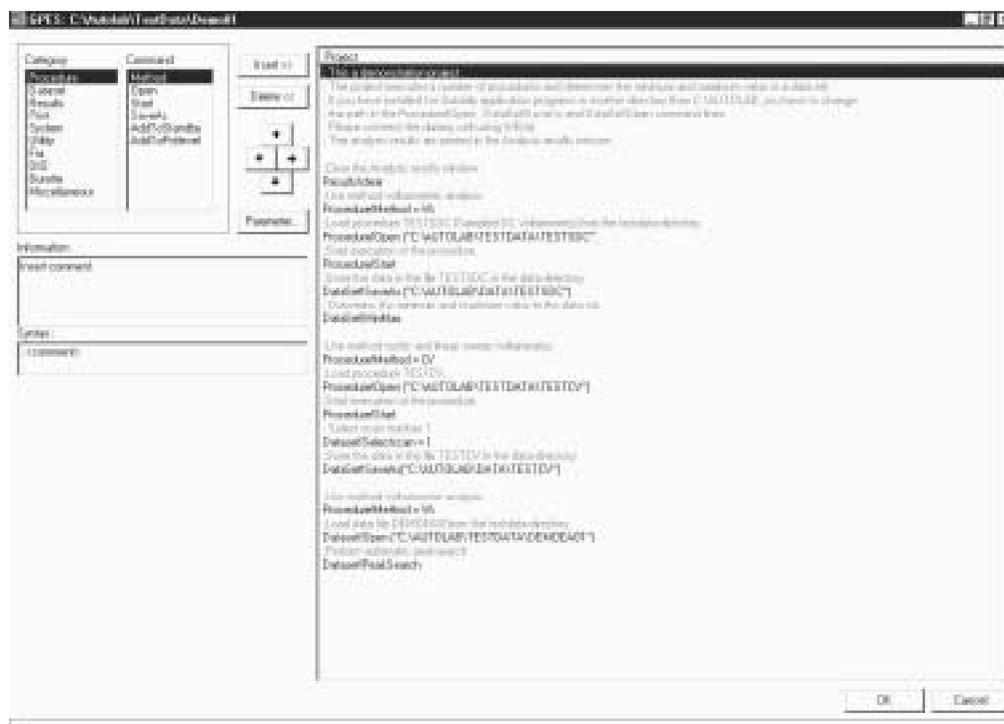
1.4.5 Show all GPES files in File dialog box

在文件对话窗口中显示所有 GPES 文件

当激活该功能时，在打开文件对话窗口时，可以显示所有的 GPES 文件，不再局限于当前所选择的方法。

1.5编程 Projects

本软件允许用户自行编写程序，让仪器自动进行多个测试及分析。也包括对 FRA 电化学交流阻抗测试的调用。

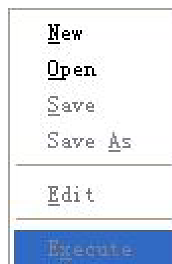


请注意：

（1） 在进行此编程之前，需要先把所有的测量条件设置，并保存，然后才能在编程过程中进行调用；

（2） 如需调用 FRA 测量时，必须调用 FRA 中的程序，而不能仅调用 FRA 的测量条件。

（3） 只能由 GPES 下的程序调用 FRA 中的程序；



1.5.1 New

新建

新建一个程序

1.5.2 Open

打开

打开一个已保存的程序

1.5.3 Save

保存

保存修改后的程序到当前的文件名

1.5.4 Save As

另存为

把修改后的程保存到另一指定的文件名。

1.5.5 Edit

编辑

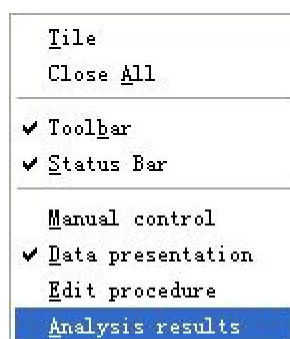
编辑程序。可调用 Wizard 向导进行编辑。

1.5.6 Execute

运行

执行程序

1.6窗口 Windows



1.6.1 Tile

所有窗口平铺

1.6.2 Close

关闭所有窗口

1.6.3 Toolbar

显示快捷工具条

1.6.4 Status Bar

显示当前状态条

1.6.5 Manual control

显示/关闭手动控制窗口

1.6.6 Data presentation

显示/关闭数据分析窗口

1.6.7 Edit procedure

显示/关闭测量条件窗口

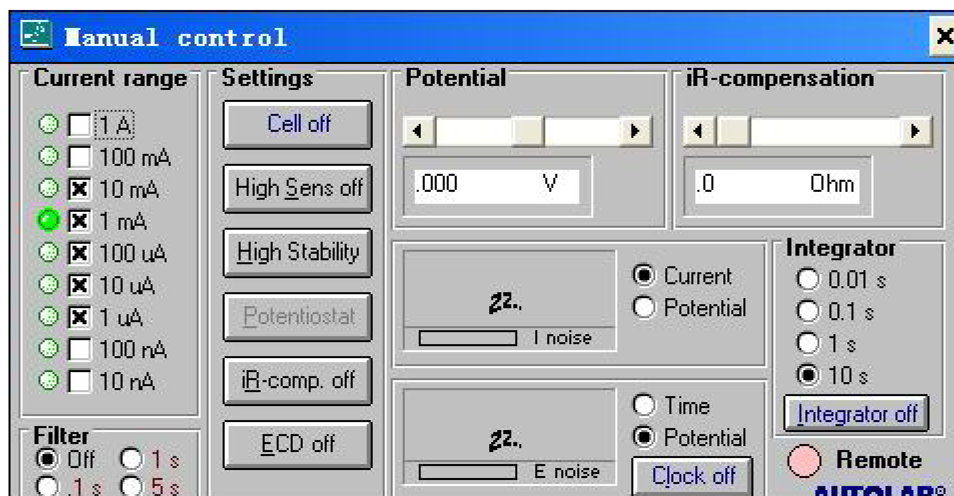
1.6.8 Analysis results

显示/关闭分析结果窗口

1.7帮助 HELP



2 手动控制窗口 Manual Control



本窗口可提供全部的控制方式，包括下列的可选功能模块的开关控制：

- 低电流放大器模块 ECD；
- 双恒电位模块 BIPOT；
- 大电流增流器 BSTR10A / 20A
- 过滤器与积分器模块 FI20。

2.1 Current range

电流测量档位选择

用于选择所需要的测量电流档位。绿色标志表示当前的档位位置。一般推荐尽量多选，以免出现 current overload 过载的红色提示。在某些测试不能多选电流范围，如在做电流控制充电时，需要根据实际选择合适的电流级别。但是在测量交流阻抗，特别是非常地的交流阻抗时，推荐尽量使用单个电流档，以尽量避免电流换档带来的冲击。

2.2 Settings

状态设定

所显示的内容为当前状态。可通过按动来改变状态。

2.2.1 Cell on/off

手工控制电解池的开关。

用于手动施加电压至电解池中。

2.2.2 High Sens on/off

高灵敏度的选择开关。

用于选择是否采用高灵敏度(放大系数 100)进行测试。否则采用放大系数 1 或 10。

2.2.3 High Stability/High Speeds

扫描过程中高稳定性或高速扫描的选择开关。

当测量频率高于 10kHz 或取样时间低于 100 μ s 时要选择高速模式，其余可选高稳定性；

2.2.4 Potentiostat/Galvanostat

恒电位/电流控制模式选择开关。

显示当前是控制电位 Potentiostat 模式还是控制电流 Galvanostat 模式；

2.2.5 IR-comp.on/off

溶液内阻补偿开关按钮。

2.3 Potential

电位 /电流显示面板。

可通过滑杆来手工设定电位\电流，或在其下方的方框中输入所需要的电压/电流值。与 Setting——Cell on/off 配合使用。

2.4 Noise meters

噪声水平显示

可显示外界的电流噪声及电位噪声。

2.5 IR-compensation

溶液内阻补偿面板。

可手工设定其内阻值。与 Setting——iR-comp on/off 配合使用。

2.6 Integrator

积分器

当仪器配置了积分器模块（PGSTAT12/30/100 型中的 FI20 模块或 μ Autolab III 型）时，显示此部分。用于选择积分时间。

2.7 Filter panel

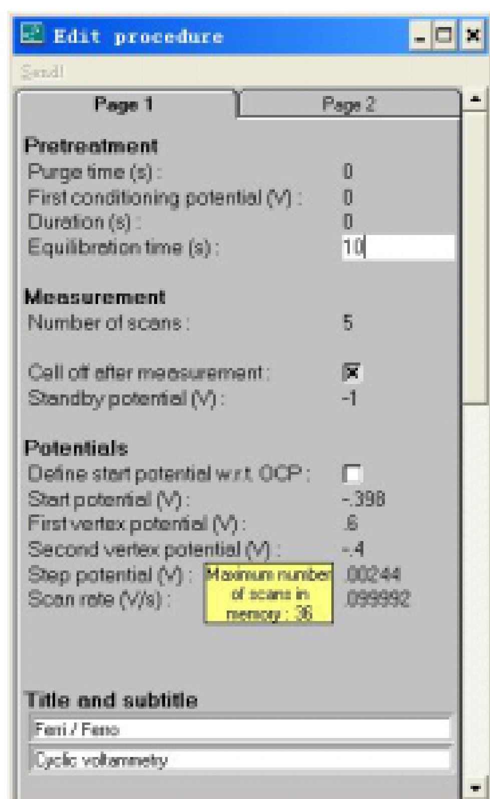
过滤器

当仪器配置了过滤器模块（FI20）或低电流放大器模块（ECD）时，显示此部分。用于选择过滤时间。

2.8 显示面板。

可显示当前的测量数值，可选择电流/电位（及第二信号）、时间/电位。若出现 Zz.的符号，表示当前显示屏处于休眠状态，可选择主窗口——Utilities——Sleep mode，取消休眠状态。

3 测量条件窗口 Edit procedure

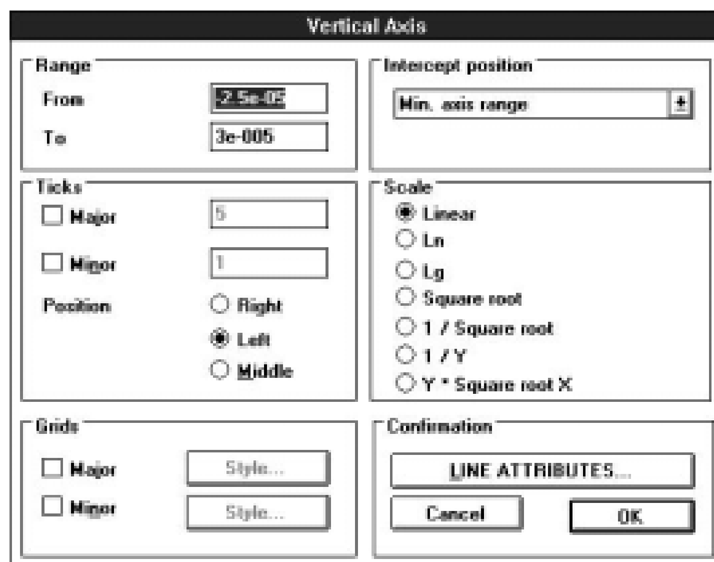


(具体的参数含义请见附录二)

4　数据分析窗口 Data presentation

本窗口中所有的内容均可通过双击而进行修改：

a)　　数轴项目：



- Range 范围：设置所点击的数轴的范围。
- Ticks 图标：设置坐标轴图标的大小及位置等。
- Grids 分格线：设置坐标的分格。
- Intercept position 坐标位置：选择所点击的坐标置于另一坐标轴的位置，最大值/最小值/零点。
- Scale 数轴类型：选择所需要的数轴方式：线性、自然对数、常用对数、方根等。
- Line Attributes 坐标轴的类型：设置所点击的坐标线型、大小等。

b) 曲线：

- Type 曲线显示方式：纯线性、线+符号、纯符号。
- Data 数据点：显示曲线的各个数据值，可复制至其他软件进行绘图及分析。
- Line attributes 曲线形式：设置曲线的大小等形式。
- Marker Attributes 标记号。

c) 图像：

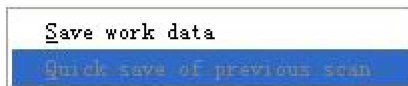
点击 Data Presentation 窗口右上角的图标，即进入此设置：

- Graph 图像：设置整个窗口的背景颜色、图像位置、大小、颜色等。
- Plotting Area 画图部分：设置曲线的位置、颜色等。

d) 数值的形式：

- Labels Position 数轴标号的位置：可选择在数轴上的标号形式。
- Format 数轴单位的显示方式。选择数轴单位呈小数、科学记数法或工程单位，以及可设置固定的数位。
- Text Parameters 文字形式：设置数轴上的文字的字体、大小、颜色等。

4.1 文件菜单 File



4.1.1 Save work data

保存文件。

保存经修饰后的数据。

4.1.2 Save impedance data

保存阻抗数据

仅用于交流伏安法。可保存每个数据的阻抗值。

4.1.3 Quick save of previous scan

快速保存上一个扫描数据

仅用于 CV 或 LSV 的多个扫描过程中。可快速保存上一个扫描的数据。

4.1.4 Save as Chrono data

保存为记时法文件

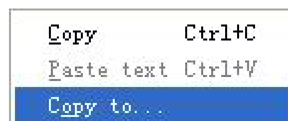
仅用于阶跃与扫描 Step and Sweep 方法中。把当中阶跃过程的测量数据保存为记时方法文件，以便在记时方法中可以读取并进行数据分析。

4.1.5 Save as Linear sweep data

保存为线性扫描法文件

仅用于阶跃与扫描 Step and Sweep 方法中。把当中扫描过程的测量数据保存为线性扫描方法文件，以便在线性扫描方法中可以读取并进行数据分析。

4.2 复制菜单 Copy



4.2.1 Copy

复制。

把当前的窗口以图片的形式复制，可粘帖至任何的文件中。

4.2.2 Paste text

粘帖。

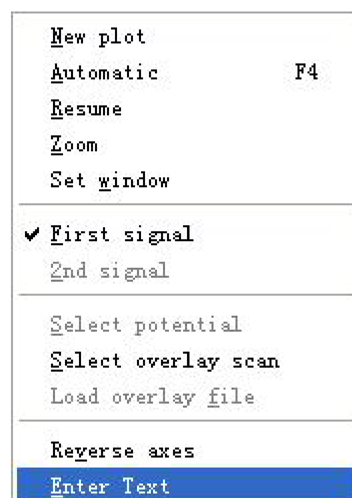
粘帖文本内容。

4.2.3 Copy to

复制至。

把当前的窗口以图片的形式复制并保存为一份图片文件。

4.3 图形菜单 Plot



4.3.1 New plot

显示新数据曲线

在屏幕显示上去掉一些线或记号。在 CV 测量过程中，也可以隐去之前所测量的数据

4.3.2 Automatic F4

自动调整坐标

在测量过程中自动调整坐标。可以按键盘上的快捷键 F4 执行。

4.3.3 Resume

恢复原始状态 / 数据

可恢复至保存之前的状态

4.3.4 Zoom

放大

显示一个放大镜，按鼠标左键并拖出一个矩形，可放大矩形内的曲线。可以按鼠标右键激活此放大功能。

4.3.5 Set window

固定显示窗口

可选择两个点，把此区域进行放大。

4.3.6 First and 2nd signal signal

显示/关闭第一 / 第二信号

只能选择显示其中一个信号才能对曲线进行分析。

4.3.7 E vs t plot and dt/dE vs E plot

显示/关闭电位~时间曲线及 dt/dE vs E 曲线

仅用于电位溶出分析方法。

4.3.8 Show I （forward）

显示电流值（正向电压）

仅用于方波 SW 及差分脉冲 DPV 方法。在方波伏安测量中，显示在施加正向电压时所测量的电流曲线。在差分脉冲法中，显示在施加脉冲之前的电流曲线。

4.3.9 Show I （backward）

显示电流值（反向电压）

仅用于方波 SW 及差分脉冲 DPV 方法。在方波伏安测量中，显示在施加反向电压时所测量的电流曲线。在差分脉冲法中，显示在施加脉冲时的电流曲线。

4.3.10 Select overlay scan

选择需要进行叠加显示的扫描圈。

在数据缓存文件格式中，可以叠加不同次的扫描曲线。

4.3.11 Load overlay file

叠加不同文件的曲线

选择一个或多个文件，按当前曲线的坐标进行叠加显示，以便作对比。

4.3.12 Reverse axes

反转坐标。

把两个坐标同时进行反转。

4.3.13 Enter Text

输入文本说明。

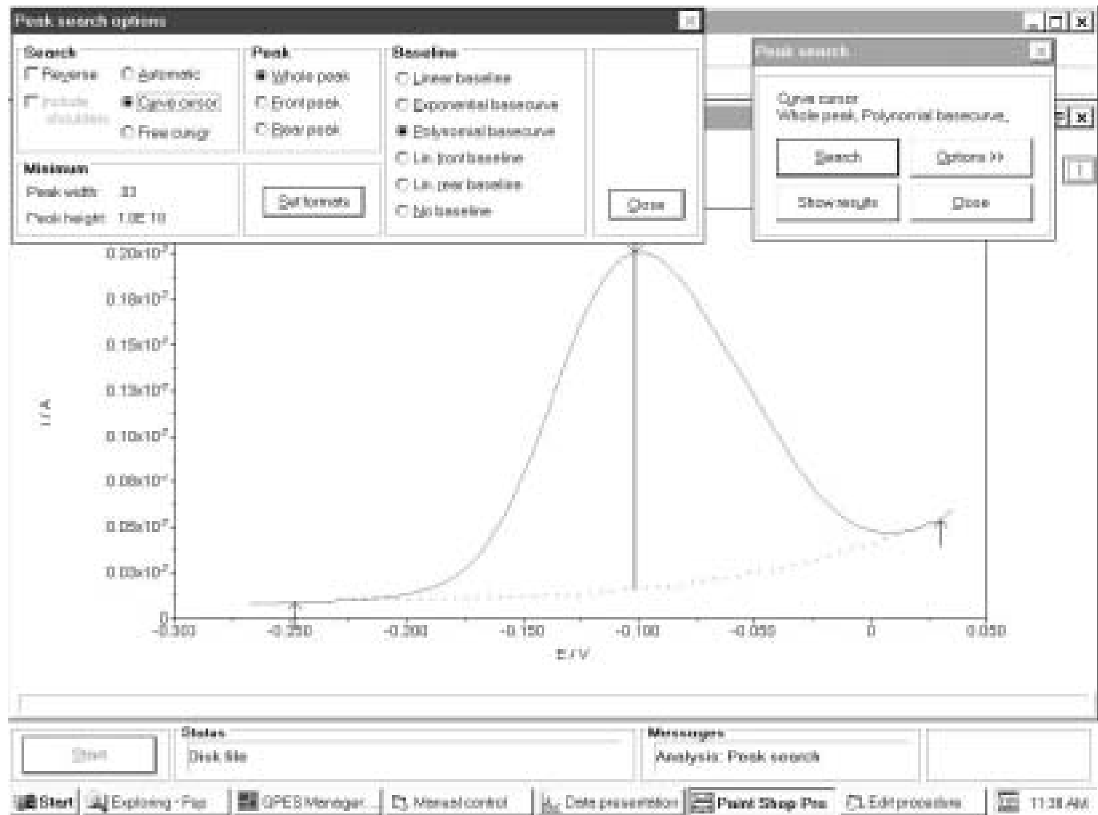
允许输入一些文字，以便对曲线进行简单的标记。可输入任何的字符，包括中文文字。

4.4 曲线分析菜单 Analysis

4.4.1 Peak search

找峰。

提供各种找峰方法：自动找峰/曲线上任意两点间找峰/图形中任意两点间找峰、整个曲线/前行峰/返回峰上的找峰、各种基线的选择、最小峰值等。可给出峰位置 Position、峰高 Height、峰面积 Area、半峰宽 Width1/2、求导 Derivative、峰电位与半峰电位差 Ep-Ep/2 等分析结果。点击后，出现找峰窗口，显示当前找峰的方法。对于用于判断是否峰的最小峰宽和峰高，可以由用户自己定义，但是一般建议使用软件中的默认值（peak width: 0.03，peak height: 1.0E-6）



➢ Search 找峰。按当前的找峰方法进行找峰；

➢ Options 选项。提供各种找峰的方法以供选择；

  → Automatic 自动找峰；
  → Curve cursor 曲线上的任两点；
  → Free cursor 整个图像内的任意两点；
  → Whole peak 在整个曲线内找峰；
  → Front peak 仅在前向曲线中找峰；
  → Back peak 仅在反向曲线中找峰；
  → Linear Baseline 采用线性基线；
  → Exponential basecurve 指数基线；
  → Polynomial basecurve 多项式基线；
  → Lin. Front baseline 在前向曲线中采用线性基线；
  → Lin.rear baseline 在反向曲线中采用线性基线；
  → No baseline 不采用基线（实际上采用的是基线的延长线）；
  → Peak width:最小峰宽；
  → Peak height:最小峰高。

➢ Show results 显示找峰结果；

➢ Close 关闭窗口。此时，该找峰窗口及其结果会关闭，但，只要没有点击 Clear，所有的找峰结果均保存在主窗口 Result 之内。

4.4.2 Find minimum and maximum

找曲线的最大/最小值

用于找出 Y 轴的最大/最小值，并显示其对应的 X 轴读数。

4.4.3 Interpolate

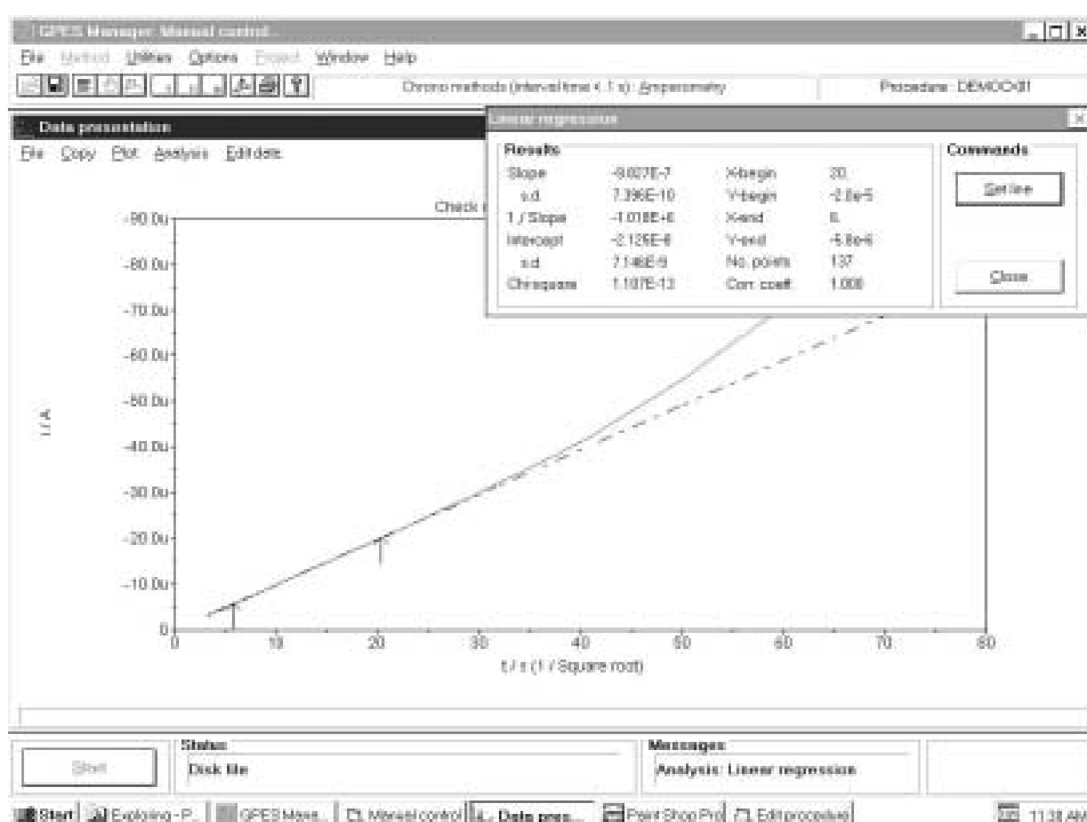
内插值

允许用户计算某一指定值时所对应的 X 或 Y 轴读数。

4.4.4 Linear regression

线性回归

允许对一批数据进行线性回归分析。可得到回归直线的斜率 Slope、在 Y 轴上的截距 Intercept 等参数。



4.4.5 Integrate between markers

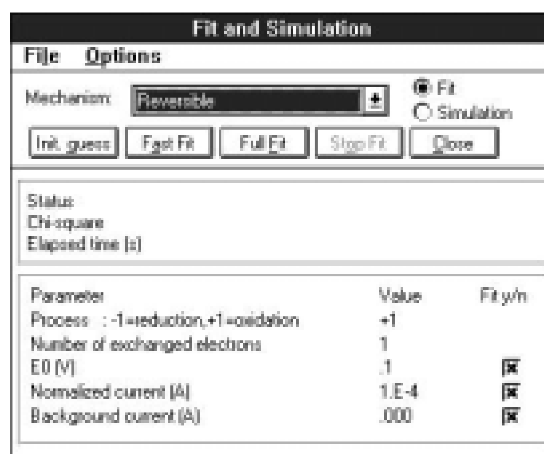
两点间积分

用于计算曲线上任意选取的两点间的面积分析。对于 CV 曲线，此面积表示为电量（C），因此，该计算的面积应该除以扫描速率。

4.4.6 Fit and Simulation

曲线的模拟与拟合

根据各种模型，如：可逆过程、准可逆过程、不可逆过程、多参数过程等，对曲线进行模拟与拟合分析。



Fit control parameters

Fit contol parameters

Maximum change in chi-square (scaled) :	.01
Maximum fitting time (s) :	0
Maximum number of iterations :	50
Number of iterations per fitting step :	1
Maximum number of iterations giving no improvement :	7

Simulation control parameters

Minimal number of simulation steps per potential value :	4
Maximal number of simulation steps per potential value :	50
Number of points in concentration gradient calculation :	2
Parameter A in space transformation y=ln(1+A*x) :	2
Use LU decomposition method for boundary condition :	☐

Fast Fit parameters

Data reduction factor (1- 10) :	5
Minimum number of points for Fast Fit (25- 820) :	820
Maximum number of iterations for Fast Fit :	15

Cancel OK

Fit and Simulation

File Options

Mechanism: Reversible ○ Fit ◉ Simulation

Init. guess | Fast Fit | Simulate | Stop Simul | Close | Adjust step

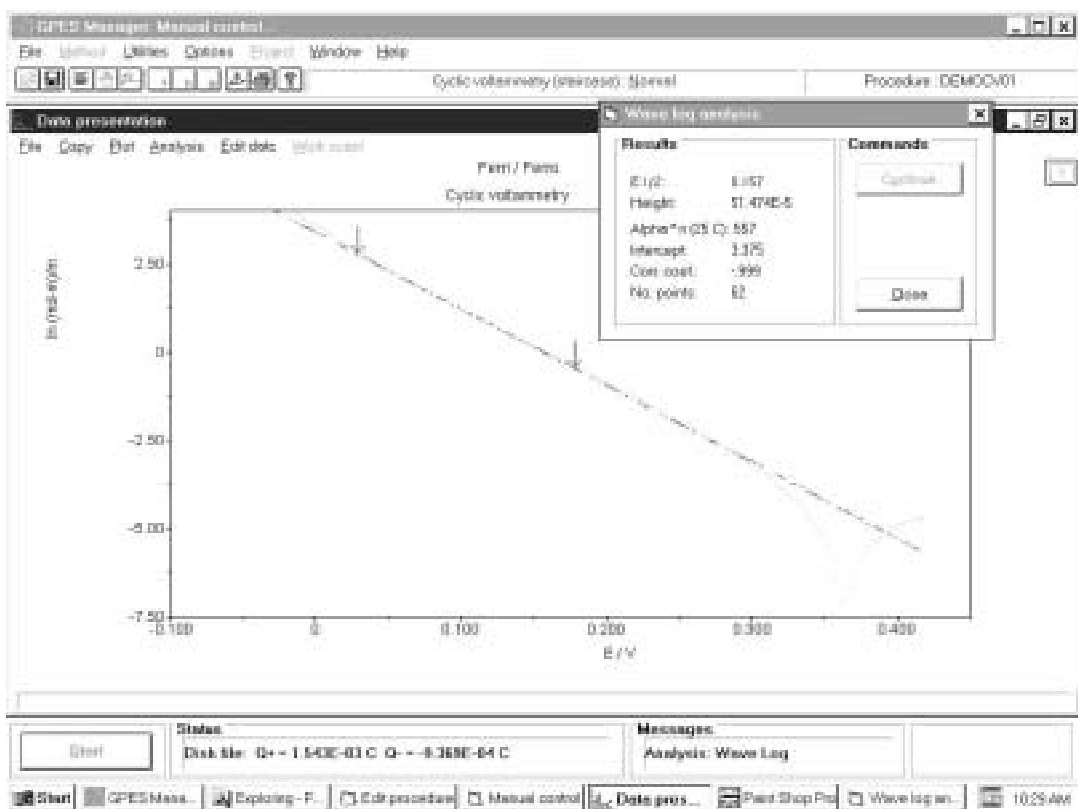
Status
Sum(simul-Y)^2
Elapsed time (s)

Parameter	Value	Fit y/n	Convergence	not abs %
Process : -1=reduction,+1=oxidation	+1			
Number of exchanged electrons	1			
E0 (V)	.4608	☒	.001	○◉○
Normalized current (A)	1.18E-8	☒	2.E-3	○○◉
Background current (A)	-4.53E-11	☒	2.E-3	○○◉
Start potential (V)	.000			
First vertex potential (V)	1.			
Second vertex potential (V)	.000			
Number of halfcycles	2			
Scan rate (V/s)	.1			
Step potential (V)	.00045			
Value of alpha (curr. sampling)	1.			
Dimensionless electrode radius	1e-4			
Bulk concentration ratio product/reactant	.000			
Diffusion coefficients ratio Dp/Dr	1.			
Temperature (K)	298.			

4.4.7 Wave log analysis

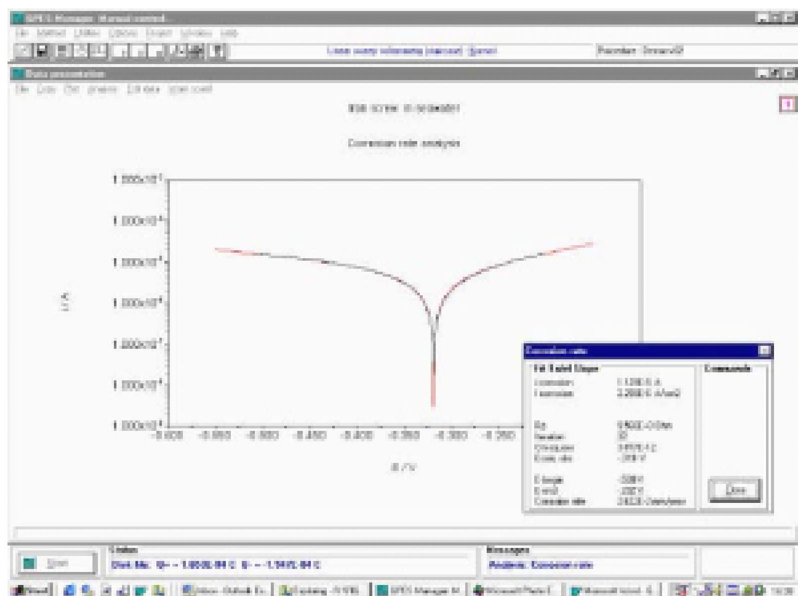
波浪型曲线的对数分析

用于伏安分析、循环伏安及线性扫描法。对于 S 形伏安曲线或卷积后的伏安曲线，可以得到半波电位 $E_{1/2}$ 以及 Tafel 斜率。



4.4.8 Tafel slope analysis

塔菲尔曲线分析



用于循环伏安曲线和线性扫描曲线。电流改为对数坐标，然后让用户选择阳极区和阴极区。本方法类似于腐蚀速率分析，只不过本操作中不带有数据的拟合，不能再对结果进行曲线的拟合。可认为是人工进行腐蚀速率分析。

4.4.9 Corrosion rate

腐蚀速率分析

专用于腐蚀速率以及极化电阻的分析。在输入样品面积、克当量、密度等参数后，可以计算腐蚀电流密度、年腐蚀速率。还可以对曲线进行拟合，以得到最佳的数据。

4.4.10 Current Density

电流密度分析

自动把电流除以样品面积，得到电流密度。在测量条件窗口的第二页，可以输入样品面积。注意，该面积必须在测量之前设置好，否则，默认值为 1cm^2。

4.4.11 Mark start point

标记测试开始的电位及扫描方向。

用于标记测试开始的电位及扫描方向，以方便对体系进行分析。

4.4.12 Hydrodynamic：i vs sqr（w）

动力学曲线显示模式

专用于带有 RDE 的仪器测量结果。可显示电流值~转速的平方根曲线。

4.4.13 Hydrodynamic：1/i vs sqr（w）

动力学曲线显示模式

专用于带有 RDE 的仪器测量结果。可显示电流值倒数~转速的平方根曲线。

4.4.14 Chronoamperometric plot

记时安培法曲线

专用于具有两个测量电位的记时安培法，并且要求在一个（半）可逆电极反应过程中，第一个电位必须是正向电位而第二个电位必须是反向电位。此时，可得到一个专用的曲线（ –ir / if ~ tr ）。如果测量的电位超过两个电位，则需要先选择第一个正向电位才能进行分析。

4.4.15 Chronocoulometric plot

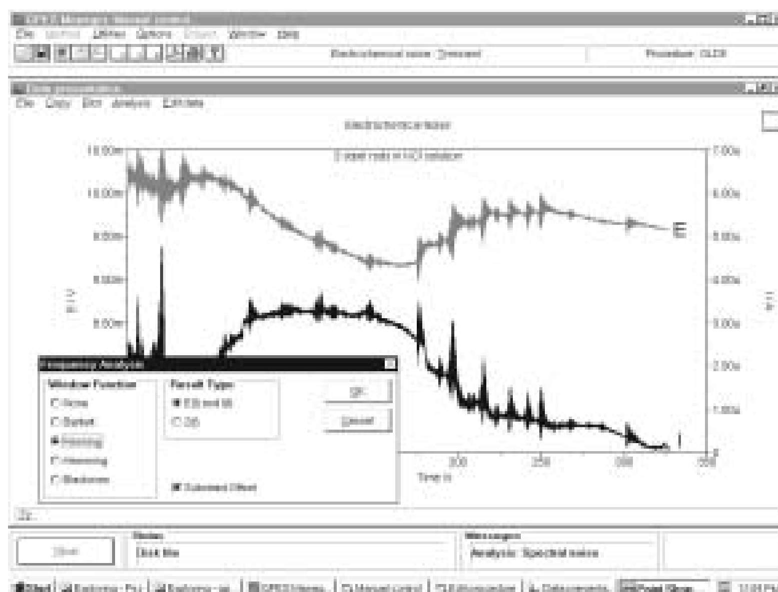
记时库仑法曲线

专用于具有两个测量电位的记时库仑法，并且要求在一个（半）可逆电极反应过程中，第一个电位必须是正向电位而第二个电位必须是反向电位。此时，可得到一个专用的曲线（Q ~ $t^{1/2}$）。如果测量的电位超过两个电位，则需要先选择第一个正向电位才能进行分析。

4.4.16 Spectral noise analysis

噪声谱分析

专用于电化学噪声测量结果的数据分析。把测量到的电流或电位——时间曲线，通过 FFT，转换成频率谱图，进行相应的数据分析。



4.4.17 Transition time analysis

暂态时间曲线分析

仅用于记时电位法或溶出分析法。

4.4.18 WE2 versus WE plot

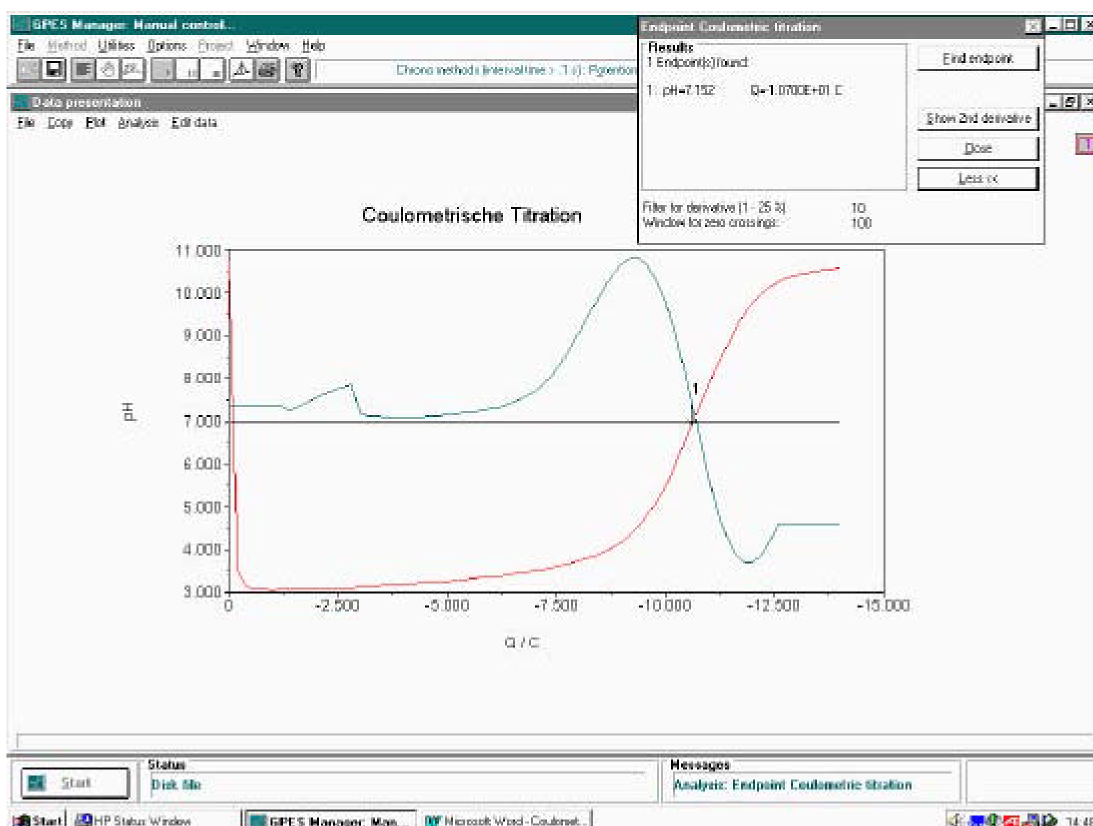
WE2 ~ WE 曲线

仅适用于带 BIPOT 双恒电位模块的仪器。显示圆环电极的电流（$I_{环}$）~ 圆盘电极的电流（$I_{盘}$）曲线。

4.4.19 Endpoint Coulometric titration

库仑滴定终点分析

专用于电流控制库仑滴定法。此时，曲线转换为时间 t ~ 电量 Q 的曲线。可进行滴定终点分析。



4.5数据处理 Edit Data

4.5.1 Smooth

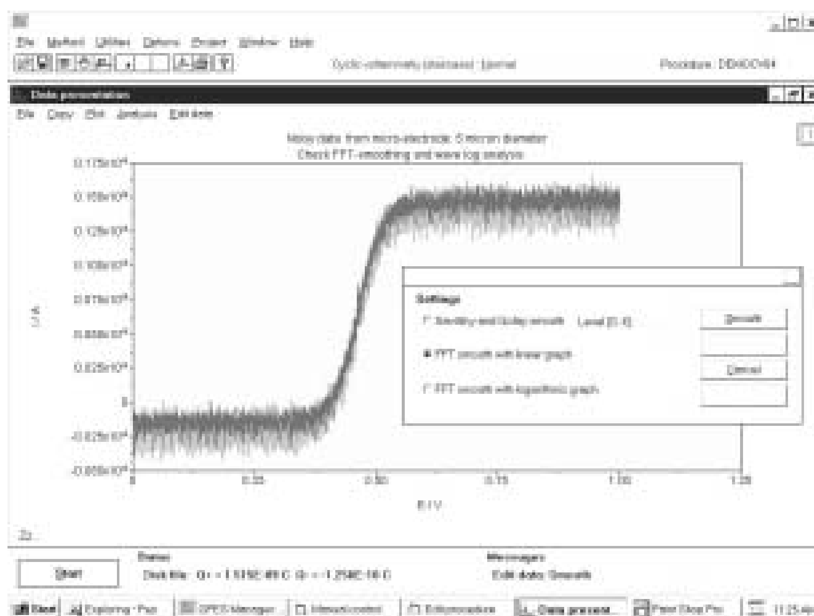
曲线平滑处理

用于去掉一些噪声的干扰，以便于进行数据分析。提供三种平滑方法：

➢Savitzky and Golay 方法：即加权平均法。分为 0~4 级。

➢对数 FFT：对数付立叶变换。

➢线性 FFT：线性付立叶变换。



4.5.2 Change all points

更改所有的数据点

允许把所有的数据加/减一个常数，或者乘上/除以一个系数。

4.5.3 Delete points

删除点

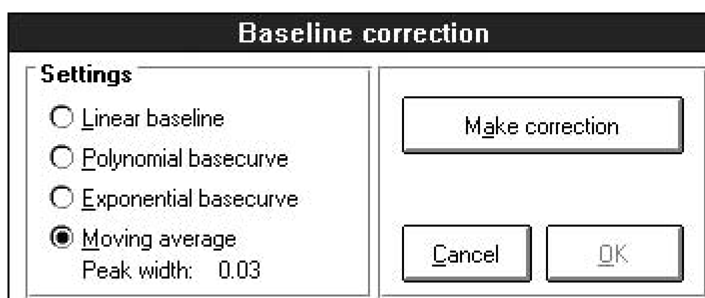
可用于删除一些数据点，特别是一些确认的错误点。误操作后，可通过 Plot——Resume

进行恢复。修改后的曲线可通过 Save Work Data 保存。

4.5.4 Baseline correction

基线校准

提供四种类型基线的校准，包括：线性基线、多项式基线、指数基线、移动平均基线。



4.5.5 Subtract disk file

扣除一个文件/数据

可用于扣除空白。

4.5.6 Add disk file

添加一个文件/数据

在当前文件的数据叠加另一个试验的数据。

4.5.7 Subtract 2nd signal

扣除第二信号

可从第一信号（电流或电位信号）中扣除通过 ADC 通道测量的第二信号。

4.5.8 Derivative

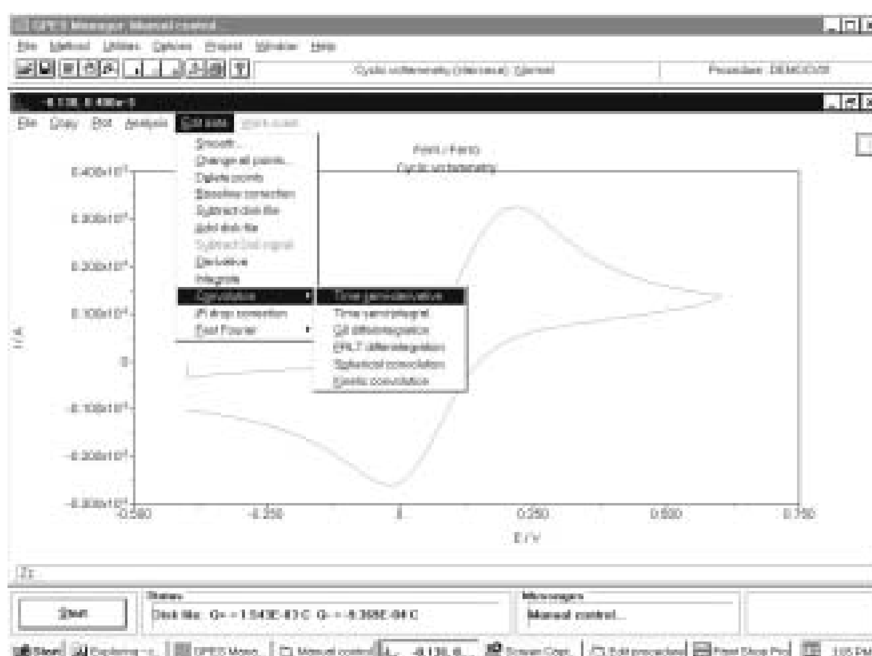
曲线微分

允许对曲线进行微分（求导）处理。对于 CV 和 LSV 曲线，采用的是 Y 轴数据对时间的积分。

4.5.9 Integrate

曲线积分

允许对曲线进行积分处理。对于 CV 和 LSV 曲线，采用的是 Y 轴数据对时间的积分。



4.5.10 Convolution

卷积

对曲线进行卷积处理，这个技术可以直接提供与电极表面的电活性物质浓度有关的量。方法包括：时间半微分、时间半积分、球形卷积等多种方法。

4.5.11 iR drop correction

溶液内阻校正

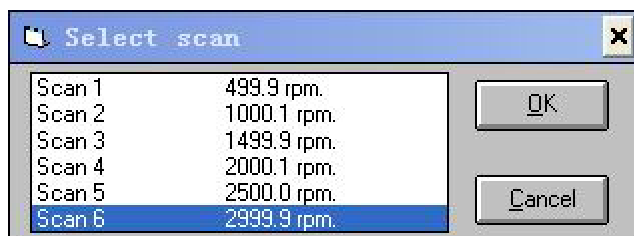
允许对电位数据进行欧姆降校正。常用于 CV 和 LSV 中。

4.5.12 FFT

快速傅立叶变换

允许对曲线进行快速付立叶变换 FFT，转换成频谱曲线。

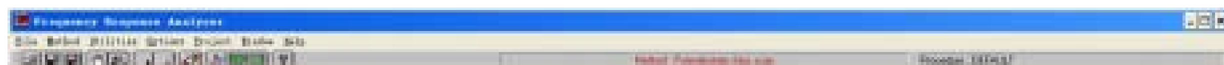
4.6 扫描次数选择菜单 Workscan



在 CV 和 LSV 测量中，选择显示任一次扫描。

第四章　　FRA 软 件

1. 主窗口：



1.1 文件菜单 File

1.1.1 Open procedure

打开测量条件

测量条件是作为一份独立的文件保存，该文件包含了所有的测量参数，

1.1.2 Save procedure

保存测量条件

允许用户把修改的测量条件保存在当前目录下。

1.1.3 Save procedure as

另存测量条件

允许用户把修改的测量条件另存在自选的目录下。

1.1.4 Print

打印

打印直接在所连接的打印机打印所选择的内容。

1.1.5 Print setup

打印设置

设置打印的模式。

1.1.6 Load data

调用测量数据结果

允许调用所保存的测量数据。也可以按<Shift>或<Control>键，多选文件，以便直接进行叠加显示。（最多 10 份文件）

1.1.7 Save data

保存测量结果

通常状态下，允许保存测量结果。



1.1.8 Save data as

另存数据

1.1.9 Convert to ASCII

转换为 ASCII 文件

可以把专用的测量结果文件转换为通用的 ASCII 文件，以便用其他软件进行读取。

1.1.10 Load Calibration file

调用 FRA 模块的校准文件。

允许调用 FRA 模块的校准文件，对测量数据进行校准。例如：对于单一台电脑连接有不同的

AUTOLAB 仪器（含 FRA 模块），可通过调用此校准文件，及时对测量结果进行校准，以得到准确的结果。

1.1.11 Delete Files

删除文件

允许用户删除测量条件及测量数据文件。删除时，仅显示条件文件，但可同时把对应的数据文件也删除。但，该操作不能恢复！

1.1.12 Exit

退出程序

退出整个 FRA 程序。

1.2 测量方法菜单 Methods

1.2.1 Potentiostatic single potential

在单一指定的电位下进行频率扫描

常规的交流阻抗法。允许在一极化电位下进行频率的扫描。

1.2.2 Potentiostatic potential scan

在单个或多个频率下进行电位扫描

在呈线性变化的不同电位下，分别进行频率扫描，以得到随电位变化的交流阻抗特性，尤其适用于测量微分电容曲线，Mott-schottky 曲线。可以得到半导体性质发光材料的平带电位（flat band potential），载流子浓度和分布信息。

1.2.3 Potentiostatic time scan

在一个固定的电位下，固定一个或多个频率进行时间扫描

得到交流阻抗或电容对时间的曲线。

1.2.4 Galvanostatic single current

在一个固定电流下进行频率扫描

允许在一充/放电电流下进行频率扫描。适合于对电池/燃料电池进行充放电时的交流阻抗测量，最大电流 20A（配置 BSTR20A），最大频率 20kHz。

1.2.5 Galavnostatic current scan

在一个或多个频率下进行电流扫描

在呈线性变化的不同电流下，分别进行频率扫描，以得到随电流变化的交流阻抗特性。

1.2.6 Galvanostatic time scan

在一个固定的电位下，间隔一段时间进行频率扫描

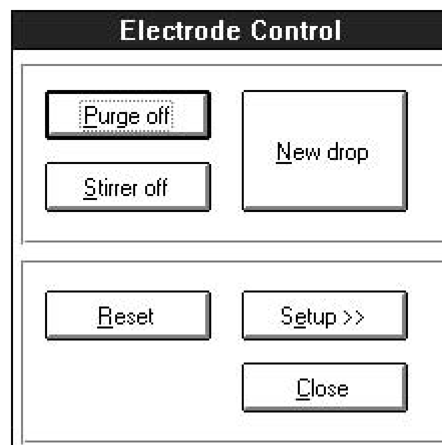
在一个固定的电位下，间隔一段时间进行频率扫描，以得到不同时间下的交流阻抗曲线。

1.3 辅助设备 Utilities

1.3.1 Electrode control

电极控制

允许用户对所连接的滴汞电极进行控制，包括：通气开关、搅拌开关、更新汞滴等。



1.3.2 Burette Control

进样器的控制

允许控制与 DIO48 相连接的进样器，包括：进样体积、连续进样的速率等。

Burette control

Step dose
Step : 0.05 ml
Dose

Dosed volume
0.000 ml

Select burette
Burette 1

Continuous dose
Speed : 0.1 ml/s
Dose on

Functions
Fill Burette
Flush Burette
No of flushes : 1

Reset　Setup >>　Close

1.3.3 RDE control

旋转圆盘电极控制

用于控制与 DAC164 模块相连接的旋转圆盘电极（RDE），设置旋转速率。

RDE control

Rotation speed (r.p.m.) :
off　3000.0
1000.0 r.p.m.
104.72 rad/s
Setup >>　Close

RDE Setup

RPM per Volt : 300 r.p.m./V
Maximum rotation speed : 3000 r.p.m.
DAC channel (3 or 4) : 3

Warning: Select DAC channel wih care:

DAC channel 3 may be in use by the BIPOT, ARRAY or ECD module. Do not use these modules together with RDE control.

DAC channel 4 may be used for AC-voltammetry, and may therefore result in wrong applied potentials on the potentiostat. Contact your distributor if you need more information.

Cancel　OK

1.3.4 MUX control

样品切换器的控制

用于控制仪器所带有的多样品切换器模块，选择所需要的测量通道。

Multiplexer control: SCNR16A

Use Multiplexer Module
Currently selected channel: 1
Select Channel(1..16): 1
Close　Apply

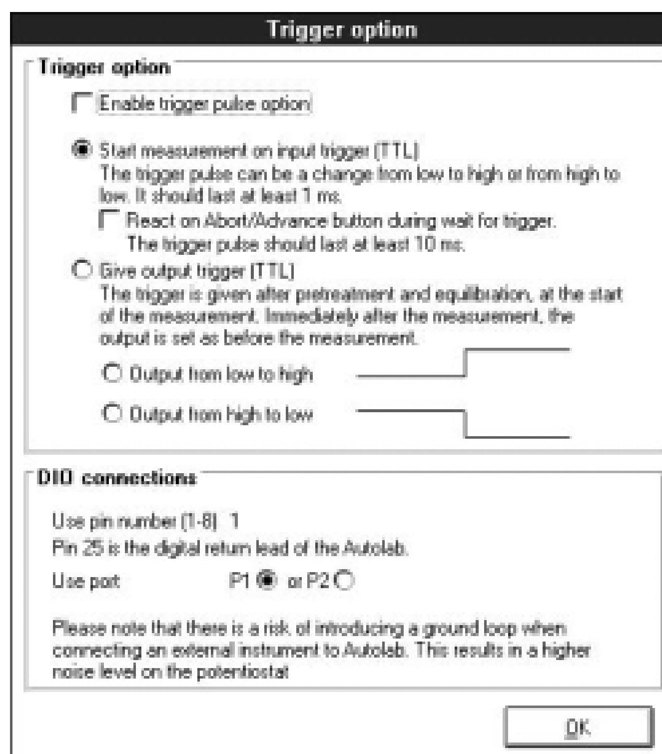
1.4 选项 Options



1.4.1 Trigger

外部信号触发控制

利用 DIO48 接口，允许由外部设备提供 TTL 激发信号进行控制和测量。



1.4.2 Rescale after measurement

测量结束后自动调整坐标

允许或不允许测量之后自动进行坐标的调整。

1.4.3 Rescale during measurement

测量过程中自动调整坐标

允许或不允许在测量过程中自动进行坐标的调整。

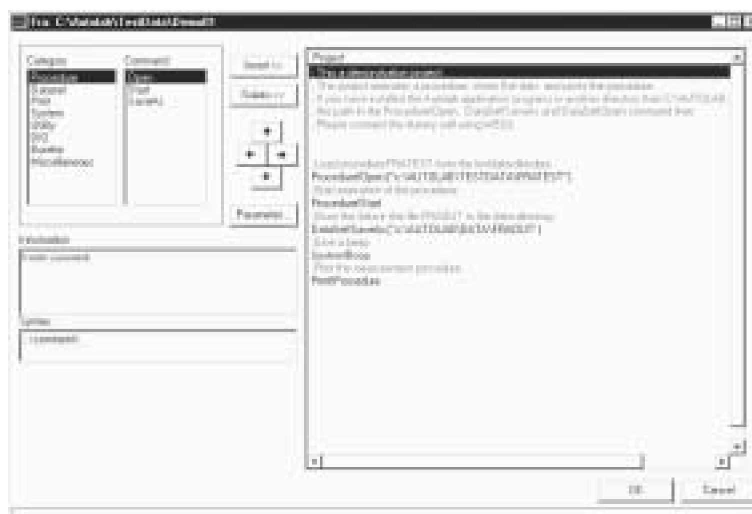
1.5 编程 Projects

本软件允许用户自行编写程序，让仪器自动进行多个测试及分析。

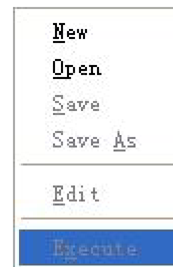
请注意：

(1) 在进行此编程之前，需要先把所有的测量条件设置，并保存，然后才能在编程过程中进行调用；

(2) 只能由 GPES 下的程序调用 FRA 中的程序；



1.5.1 New



新建

新建一个程序

1.5.2 Open

打开

打开一个已保存的程序

1.5.3 Save

保存

保存修改后的程序到当前的文件名

1.5.4 Save As

另存为

把修改后的程保存到另一指定的文件名。

1.5.5 Edit

编辑

编辑程序。可调用 Wizard 向导进行编辑。

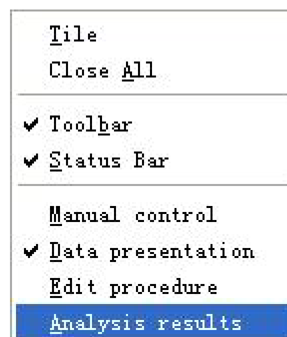
1.5.6 Execute

运行

执行程序

1.6 窗口 Windows

1.6.1 Tile



所有窗口并列

1.6.2 Close

关闭所有窗口

1.6.3 Toolbar

显示快捷工具条

1.6.4 Status Bar

显示当前状态条

1.6.5 Manual control

显示/关闭手动控制窗口

1.6.6 Data presentation

显示/关闭数据分析窗口

1.6.7 Edit procedure

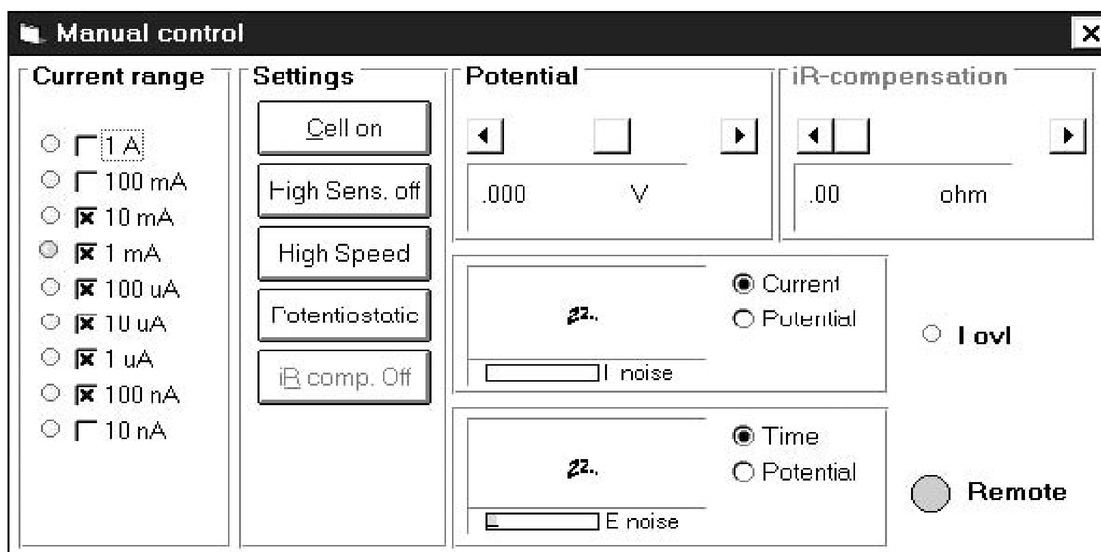
显示/关闭测量条件窗口

1.6.8 Analysis results

显示/关闭分析结果窗口

1.7 帮助 HELP

2 手动控制窗口 Manual Control



2.1 Current range

电流测量档位选择

用于选择所需要的测量电流档位。绿色标志表示当前的档位位置。一般推荐尽量多选，以免出现 current overload 过载的红色提示。在某些测试不能多选电流范围，如在做电流控制扫描时，根据实际选择合适的电流级别。.建议在测量很低交流阻抗时，尽量使用单个电流档。

2.2 Settings

状态设定

所显示的内容为当前状态。可通过按动来改变状态。

2.2.1 Cell on/off

手工控制电解池的开关。

用于手动施加电压至电解池中。

2.2.2 High Sens on/off

高灵敏度的选择开关。

用于选择是否采用高灵敏度（放大系数 100）进行测试。否则采用放大系数 1 或 10。

2.2.3 High Stability/High Speeds

扫描过程中高稳定性或高速扫描的选择开关。

当测量频率高于 10kHz 或取样时间低于 100μs 时要选择高速模式，其余可选高稳定性；

2.2.4 Potentiostat/Galvanostat

恒电位/电流控制模式选择开关。

显示当前是控制电位 Potentiostat 模式还是控制电流 Galvanostat 模式；

2.3 Potential

电位/电流显示面板。

可通过滑杆来手工设定电位\电流，或在其下方的方框中输入所需要的电压/电流值。与 Setting——Cell on/off 配合使用。

2.4 Noise meters

噪声水平显示

可显示外界的电流噪声及电位噪声。

2.5 IR-compensation

溶液内阻补偿面板。

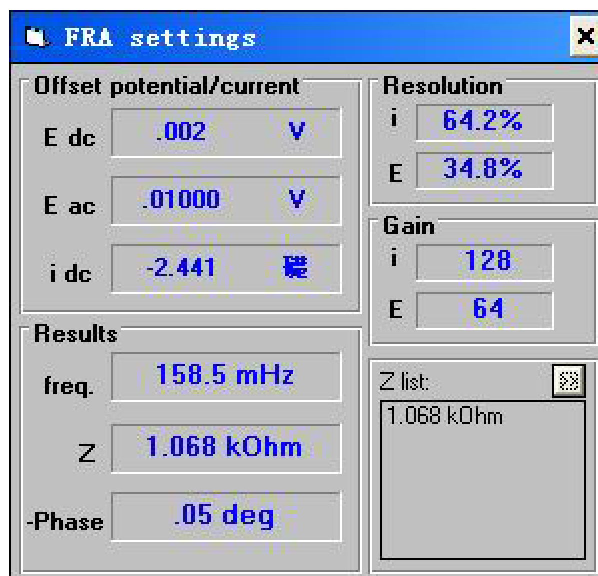
在交流阻抗测量中，不能进行 iR 补偿。

2.6 显示面板。

可显示当前的测量数值，

可选择电流/电位（及第二信号）、时间/电位。若出现 Zz.的符号，表示当前显示屏处于休眠状态，可选择主窗口——Utilities——Sleep mode，取消休眠状态。

3 FRA 设置窗口 FRA Setting window



本窗口显示测量过程中的资料。此窗口仅在测量过程中才有具体的数据。

3.1 Offset potential / current

偏移电位/电流

即交流信号的振幅。

3.2 Results

结果

可显示当前所施加的频率（或多频模式中的基准频率）、测量的阻抗值和相位角。

3.3 Resolution

分辨率

可显示实际测量时的交流电流或交流电位，最大为 100%。低的分辨率（如：<0.5%）表示结果具有极差的精度。取决于选择的电流档位和信号放大系数。如果分辨率太低，而放大系数处于最大值时，软件会自动选择稍低的电流档位。

3.4 Gain

信号放大系数

显示当前对 I 和 E 信号的放大系数。最大值为 128。

4 FRA 手动控制窗口 FRA manual control window

用于在电解池上施加交流信号。此窗口仅在与仪器相连接时才能出现。

4.1 The integration time

积分时间

设置在记录信号时过程中最小的周期。这个周期越长，结果的精度越高。最小的测量时间等于一个频率循环。因此，当循环次数远大于取样时间，取样时间自动设置为一圈。通常为一秒。如果测量最小圈数时的时间大于所定义的积分时间，实际的积分时间就会取决于最小的圈数。

4.2 The minimum number of cycles to integrate

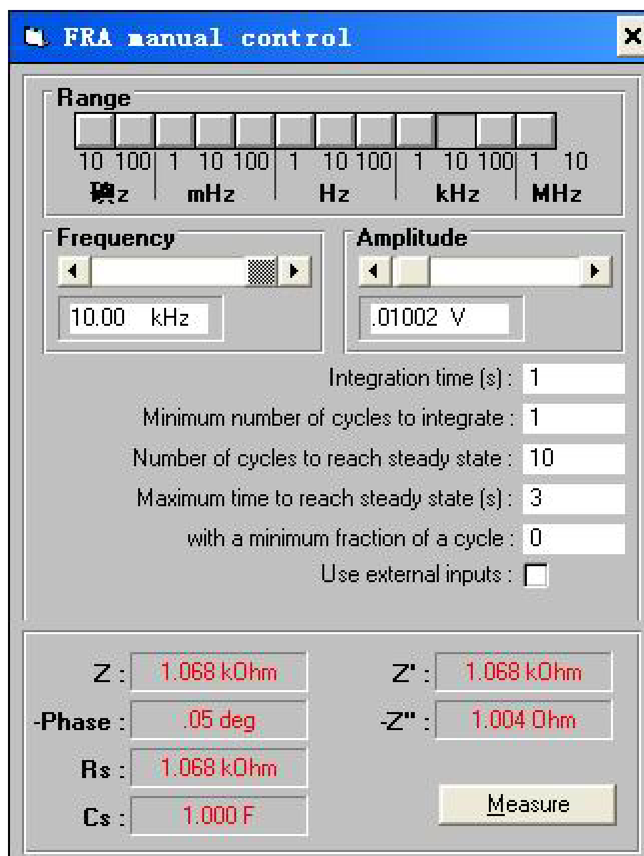
用于积分的最小周期数

表示在信号被测量过程中的最小交流信号周期数。周期数越大，结果越精确。最小值为 1。

4.3　Number of cycles to reach steady state

达到定常态的周期数

用于设置施加交流信号与测量过程之间的周期。通常用于测量固态性能时。标准值为 10。



4.4　Maximum time to reach steady state

达到定常态时的最大周期数

用于设置施加交流信号及测量过程之间的最大周期。当施加频率太低时，用于定义到达稳态的指定周期数就相对太高了。故，当达到此两个条件中的任一时，就开始测量。

4.5　With a minimum fraction of cycle

采用整个周期的一部分

对于极低频率，允许仅采用整个周期中的一部分取代整个频率周期。当“到达定常态的最大时间”短于“整个周期的 X 分之一”时，后者的值用于等候定常态。

◆　因此，实际上，用于等候定常态的时间取决于以下四个参数：

➢f 频率

➢到达定常态时的圈数 $n_{圈数}$

➢到达定常态的最大时间 $T_{最大}$

➢整个周期中的部分 X

$t_{wait} = n / f$

如果 $t_{等候} >= t_{最大}$，则 $t_{等候} = t_{最大}$；

如果 $t_{等候} >= t_{最大}$，且 $t_{等候} < X / f$，则 $t_{等候} = X / f$

4.6　Use external inputs

使用外部信号

当选择此功能时，FRA 模块不会测量由恒电位/电流控制仪而产生的电流/电位信号阻抗，取而代之的是由 BNC 接口输入的 X 和 Y 信号。

5　测量条件窗口

Edit procedure

5.1　设置频率窗口

5.1.1 Sub scans

子扫描

允许把整个频率扫描范围分成五个子扫描，每个子扫描可单独设置振幅。例如：可以先测量 50kHz ~ 10Hz，振幅 5mV，然后测量 10Hz~1mHz，振幅 50mV。

Edit frequencies

Parameters

Sub scans : Sub scan 1, Sub scan 2, Sub scan 3, Sub scan 4, Sub scan 5

Begin frequency : 10000.0 Hz

End frequency : 0.1 Hz

Number of freq. : 50

Amplitude (rms) : .01000 V

Distribution : Linear / Square root / Logarithmic

Calculate

Frequencies

Nr	Frequency (Hz)	Amplitude (V)
1	9999.99	.01000
2	7905.96	.01000
3	6250.5	.01000
4	4941.702	.01000
5	3906.965	.01000
6	3088.872	.01000
7	2442.034	.01000
8	1930.689	.01000

OK　Cancel

5.1.2 Begin frequency

起始频率

设置开始扫描的频率。推荐从高频到低频进行扫描。最高频为 1MHz。

5.1.3 End frequency

终止频率

设置结束扫描的频率。最低频率为 10μHz。

5.1.4 Number of freq

测量的频率点数

设置在每个频率扫描范围内进行扫描的频率数目。推荐：每个数量级测量十个频率，即总频数=数量级数 X10+1。例如：1MHz ~ 10mHz，总频数=8 X10+1=81。

而对于多正弦波的测量模式，则推荐：总频数=数量级数 X10 / 正弦波数+1。

例如：100Hz ~ 10uHz，

对于 5 正弦波，总频数=7 X10÷5+1=15；

对于 15 正弦波，总频数=7 X10÷15+1≈6，

5.1.5 Amplitude

振幅

设置扰动信号的振幅。常用 10mV 或 5mV。

5.1.6 Distribution

频率分布方法

设置整个频率扫描范围内频率的分布方式，最常用是对数方式 logarithmic，其余两种为线性 linear、平方根 square root。

5.1.7 Calculate

计算

在设置了以上的数据后，必须按计算键，让软件根据设置定确认实际的各个频率值、振幅，以及可以得到完成整个测量的最小时间（假设每个频率只需要测量一次）

5.1.8 Frequencies

频率

显示经计算后实际需要测量的频率值及其振幅。允许用户对频率及其振幅再进行修改。

5.2　测量条件 Edit procedure

具体参见附件

6　数据分析窗口 Data presentation

本窗口中所有的内容均可通过双击而进行修改：

a） 数轴项目：

- Range 范围：设置所点击的数轴的范围。
- Ticks 图标：设置坐标轴图标的大小及位置等。
- Grids 分格线：设置坐标的分格。
- Intercept position 坐标位置：选择所点击的坐标置于另一坐标轴的位置，最大值/最小值/零点。
- Scale 数轴类型：选择所需要的数轴方式：线性、自然对数、常用对数、方根等。
- Line Attributes 坐标轴的类型：设置所点击的坐标线型、大小等。

b） 曲线：

- Type 曲线显示方式：纯线性、线+符号、纯符号。
- Data 数据点：显示曲线的各个数据值，可复制至其他软件进行绘图及分析。
- Line attributes 曲线形式 :设置曲线的大小等形式。
- Marker Attributes 标记号。

c） 图像：

点击 Data Presentation 窗口右上角的图标，即进入此设置：

- Graph 图像：设置整个窗口的背景颜色、图像位置、大小、颜色等。
- Plotting Area 画图部分：设置曲线的位置、颜色等。

Graph Parameters

Graph
Left 0 % Width 100.0 % Color Light Gray
Top 0 % Height 96.3 % Border Attributes...

Plotting Area
Left 19.9 % Width 59.8 % Color White
Top 20.0 % Height 60.0 % Border ☒ Attributes...

Confirmation
OK Cancel

d） 数值的形式：

- ➢ Labels Position 数轴标号的位置：可选择在数轴上的标号形式。
- ➢ Format 数轴单位的显示方式。选择数轴单位呈小数、科学记数法或工程单位，以及可设置固定的数位。
- ➢ Text Parameters 文字形式：设置数轴上的文字的字体、大小、颜色等。

Axis Labels

Labels Position
◉ Below Axis
○ Above Axis
○ Above Plot
○ Below Plot

Format
○ Decimal
○ Scientific
◉ Engineering
☒ Set precision 3

Confirmation
OK Text Parameters... Cancel

6.1 文件菜单 File

6.1.1 Merge

合并数据

允许把在单电位或电流状态下测量的两个频率扫描合并至同一份文件之内。然后，可以用 Save work data 保存。此功能有助于把整个扫描范围分为两个或以上的独立扫描进行测量后再进行合并。例如：为了节省时间，低频的扫描可采用复合频率模式进行测量，而高频的扫描仍旧采用单频模式进行，测量之后，用本方法把两个结果合并，从而可以得到整个频率范围的扫描结果。

6.1.2 Save work data

保存文件。

保存经修饰后的数据。

6.2 视图菜单 View

允许用户打开多种曲线图形进行数据分析。最多可同时打开 4 种图形。

- ■ 常用单电位/电流下的阻抗曲线图：
- ➢ Z" ~ Z' *阻抗的实部与虚部曲线图*
- ➢ -Y" ~ Y'

- Bode plot *波特图，提供log（Z）~ log（f）、Phase ~ log（f）图。*
- Z’，-Z” ~ f
- Z’, -Z” ~ sqr(w)
- Z’,-Z” ~ 1/sqr(w)
- Y’, -Y” ~ Sqr(w)
- Y’, -Y” ~ 1/Sqr(w)
- –Y” / w ~ Y’/w
- Epsilon plot
- Z’ ~ -wZ”
- Z’ ~ -Z”/w
- –wZ” ~ wZ’
- Sqr(w)/Y’ ~ Sqr(w)
- –Sqr(w)/Y” ~ Sqr(w)
- Select potential or current or time
  选择某一电位/电流/时间

-Z'' versus Z'
-Y'' versus Y'
Bode plot
Z', -Z'' versus f
Z', -Z'' versus Sqr(w)
Z', -Z'' versus 1/Sqr(w)
Y', -Y'' versus Sqr(w)
Y', -Y'' versus 1/Sqr(w)
-Y''/w versus Y'/w
Epsilon plot
Z' versus -wZ''
Z' versus -Z''/w
-wZ'' versus wZ'
Sqr(w)/Y' versus Sqr(w)
-Sqr(w)/Y'' versus Sqr(w)
Select potential

■ 电位扫描/电流扫描下的阻抗曲线图：

- Z’ ~ E
- -Z” ~ E
- Y’ ~ E
- –Y” ~ E
- Y’/w ~ E
- –Y”/w ~ E
- Cs ~ E (1/-wZ”)
- Cs ~ E (1/wZ)
- wZ’ ~ E
- –wZ” ~ E
- Mott-Schottky Rs ~ Cs
- Mott-Schottky Rs ~ Cp/Rp
- Select frequency
  选择某一频率

Z' versus E
-Z'' versus E
Y' versus E
-Y'' versus E
Y'/w versus E
-Y''/w versus E
Cs versus E (1/-wZ'')
Cs versus E (1/wZ)
wZ' versus E
-wZ'' versus E
Mott-Schottky Rs-Cs
Mott-Schottky Rs-Cp/Rp
Select frequency

■ 时间扫描下的阻抗曲线图：

- Z’ ~ t
- -Z” ~ t
- Y’ ~ t
- –Y” ~ t
- Y’/w ~ t
- –Y”/w ~ t
- Cs ~ t (1/-wZ”)

Z' versus t
-Z'' versus t
Y' versus t
-Y'' versus t
Y'/w versus t
-Y''/w versus t
Cs versus t (1/-wZ'')
Cs versus t (1/wZ)
wZ' versus t
-wZ'' versus t
Z', -Z'' versus t
Z, -phi versus t
Y', -Y'' versus t
Select frequency

- Cs ~ t (1/wZ)
- wZ’ ~ t
- –wZ” ~ t
- Z’, -Z” ~ t
- Z, -phi ~ t
- Y’, -Y” ~ t

6.3 复制菜单 Copy

6.3.1 Copy

复制。

把当前的窗口以图片的形式复制，可粘帖至任何的文件中。

6.3.2 Paste text

粘帖。

粘帖文本内容。

6.3.3 Copy to

复制至。

把当前的窗口以图片的形式复制并保存为一份图片文件。

6.4 图片菜单 Plot

6.4.1 Automatic

自动调整曲线的坐标。

可把图形的坐标自动调整至合适的坐标值。可按 F4 键。

6.4.2 Resume

恢复

把曲线恢复到原始的状态，包括坐标、删除数据点、叠加等操作之后。

6.4.3 Zoom

放大

指针改为一个放大镜的样子，点击鼠标左键，拉出一个矩形，把当中的区域放大。

6.4.4 Set window

设定窗口。

允许选择用于数据编辑及分析的部分数据。只需选择起始及终止的两个数据即可。

6.4.5 Load overlay file

叠加曲线

可叠加多个曲线，用于数据对比分析。

6.4.6 Enter text

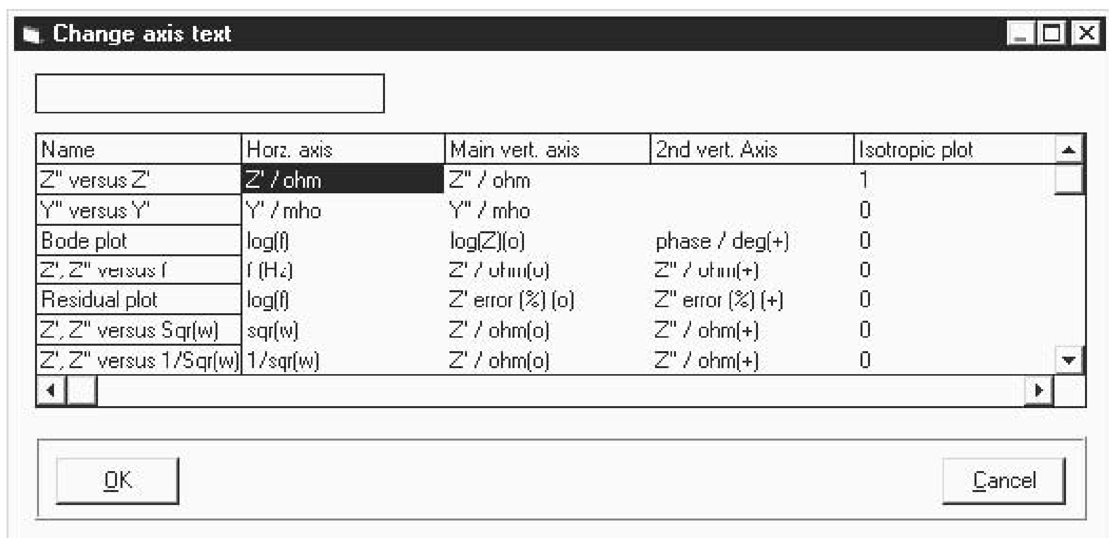
输入文本

允许输入一些文字，以便对曲线进行简单的标记。可输入任何的字符，包括中文文字。

6.4.7 Change axis text

修改数轴上的文本内容

可修改所有的图形中坐标轴的文字说明内容。



6.4.8 Save graphical settings

把当前的图形参数，如数轴范围、颜色、曲线状态等保存。

可把当前设置好的各种参数作为默认值保存，以便下次的调用。

6.4.9 Default graphical settings

调用默认的图形参数。

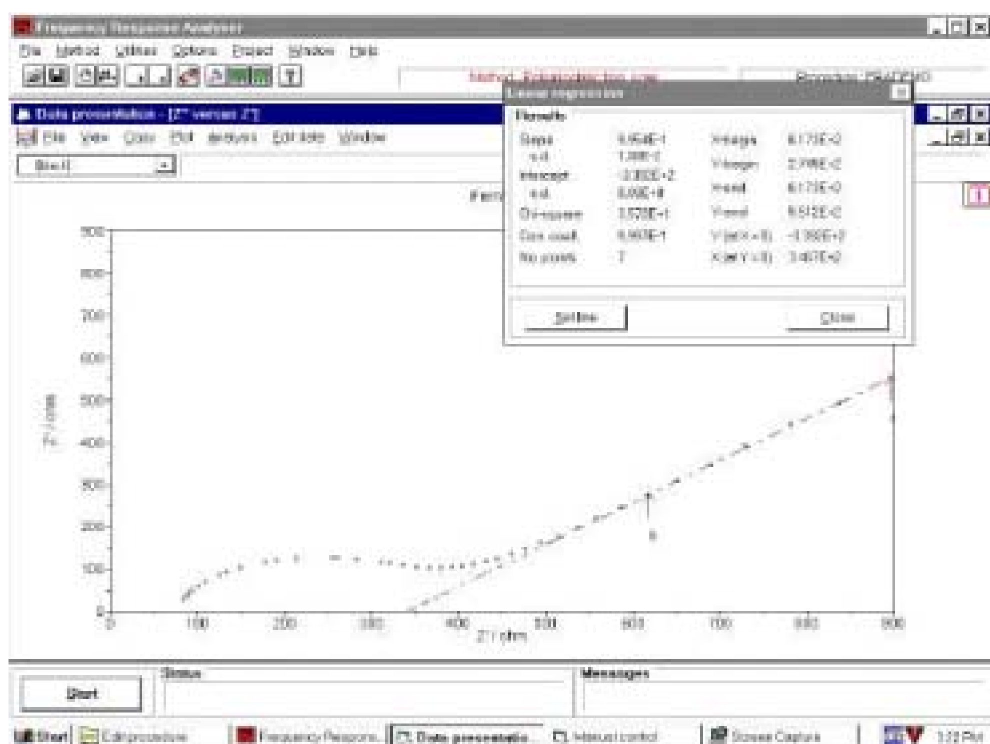
把默认的图形参数调用，以快速恢复到原有的参数。

6.5 分析菜单 Analysis

6.5.1 Linear regression

线性回归

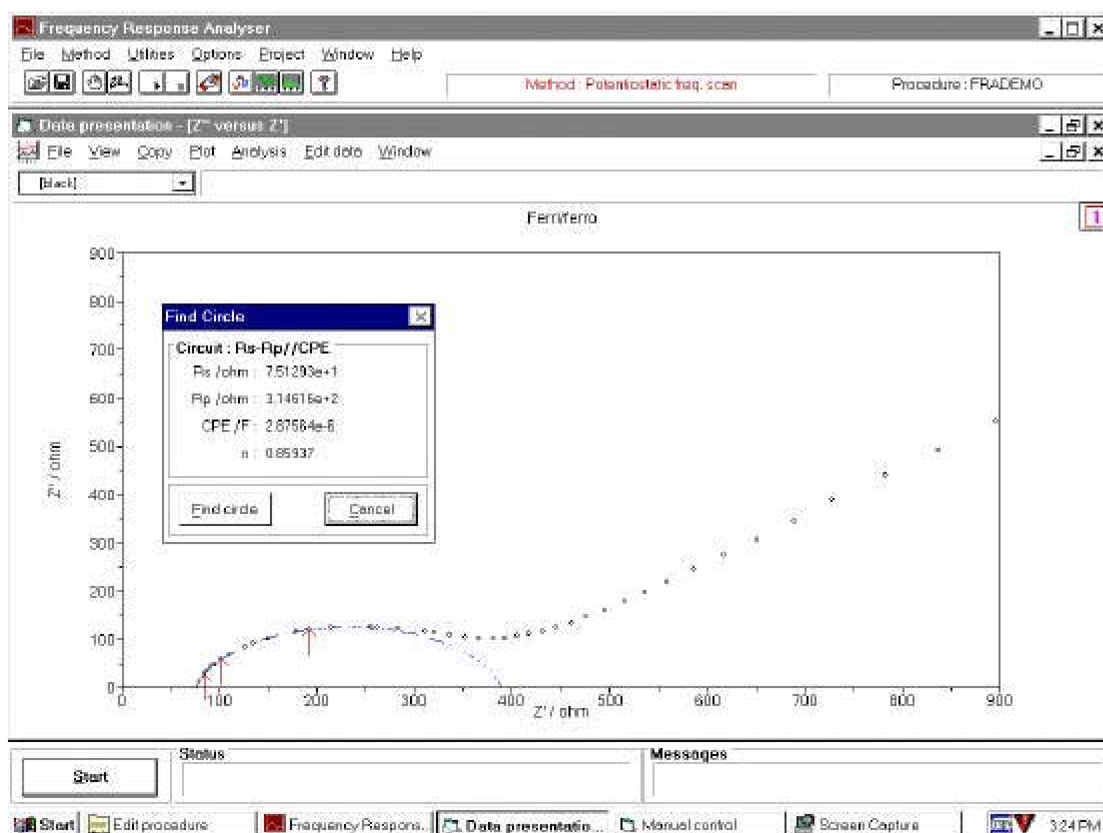
把指定的两个点之间的数据进行一次线性回归，进而可得到回归直线的斜率、与 X 轴的交点、与 Y 轴交点等信息。



6.5.2 Find Circle

找圆

把指定的三个点之间的数据拟合成一个半圆。对于 Z” ~ Z’图，可以得到 Rs、Rp 和 C 的估算值。对于 Y” ~ Y’图，则可以得到 Rs、Rp 和 r，其中 r 表示半圆的半径。



6.5.3 Find minimum and maximum

找出最大与最小值

可显示最大与最小的 Y 轴数据，以及相应的 X 轴数据。

6.5.4 Interpolate

内插值

允许用户计算某一指定值时所对应的 X 或 Y 轴读数。

6.5.5 Data info

数据信息

可显示当前的数据点的信息，包括频率、X 轴数值和 Y 轴数据。

6.5.6 Kramers-Kronig（K-K） test

Kramers-Kronig（K-K）测试

通过对数据进行 K-K 转换，用于验证阻纳/阻抗数据的可靠性。

6.5.7 Fit and Simulation

模拟与拟合

允许用户输入一定的等效电路及数值，模拟出一条符合等效电路的曲线（模拟过程，Simulation）；或根据一个初始的等效电路，对实际曲线进行拟合，以得到能近似符合曲线的等效电路的数值（拟合过程，Fit）。采用 CDC（电路表示码）方法。有关模拟与拟合的步骤，请参阅附录三。

6.6 编辑菜单 Edit data

6.6.1 Change all points

修改所有的数据点

允许把所有的数据加/减一个常数，或者乘上/除以一个系数。但注意，此时修改的仅是显示的数据，并不是实际的数据点，也就是说修改后的数据不能被保存，也可以根据实际的数据点进行重新更新。

6.6.2 Correct for ohmic drop

欧姆降校正

可对所有的数据点进行校正，包括 Z'、Z"、电位、电流及时间。此校正的数据点可通过 Save Work data 保存。

6.6.3 Delete points

删除点

可用于删除一些 " 坏 " 点。

6.6.4 Element subtraction

扣除元件

可对测量数据扣除一些电路元件的影响，从而可简化曲线，有助于对曲线进行分析。尤其适用于对一些元件，W、O、T、G 等的扣除。同时，可以得到这些元件的初始参考值，以方便拟合与模拟过程。

6.6.5 Normalize for electrode area

除以电极面积

对所有的数据除以所设置的电极面积，以去除不同电极面积的数据影响。

6.7 窗口菜单 Window

6.7.1 Cascade

窗口层叠

6.7.2 Tile

所有窗口平铺

6.7.3 Arrange Icons

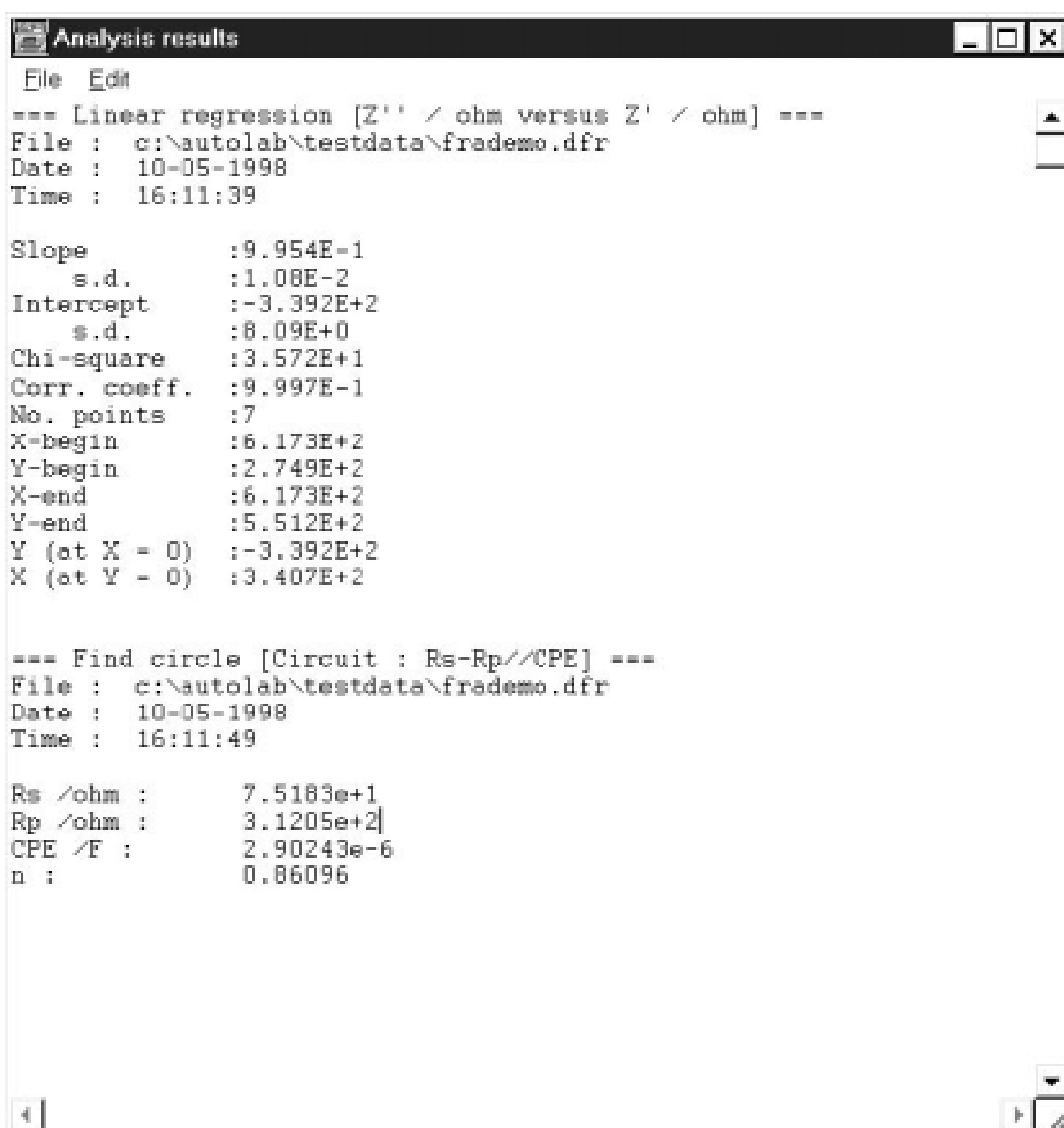
重新排列图标

6.7.4 Close all

关闭所有窗口

7 分析结果窗口 Analysis results window

所有在分析窗口中所进行的数据分析结果均保存在此窗口中，允许把内容复制至各种文件中。但是这是一个缓存文件，一旦关闭软件，这些结果数据就会消失。


Analysis results

File Edit

```
=== Linear regression [Z'' / ohm versus Z' / ohm] ===
File :  c:\autolab\testdata\frademo.dfr
Date :  10-05-1998
Time :  16:11:39

Slope           :9.954E-1
    s.d.        :1.08E-2
Intercept       :-3.392E+2
    s.d.        :8.09E+0
Chi-square      :3.572E+1
Corr. coeff.    :9.997E-1
No. points      :7
X-begin         :6.173E+2
Y-begin         :2.749E+2
X-end           :6.173E+2
Y-end           :5.512E+2
Y (at X = 0)    :-3.392E+2
X (at Y = 0)    :3.407E+2


=== Find circle [Circuit : Rs-Rp//CPE] ===
File :  c:\autolab\testdata\frademo.dfr
Date :  10-05-1998
Time :  16:11:49

Rs /ohm :        7.5183e+1
Rp /ohm :        3.1205e+2
CPE /F :         2.90243e-6
n :              0.86096
```

第五章 电 化 学 方 法 介 绍

1. Autolab电化学试验

1.1 引言 Introduction

本文概述主要讨论Autolab电化学仪器所能够实现的电化学方法，每个方法都会用一种简练方式进行解释，用Autolab技术执行中的详细信息进行补充，目的是帮助操作者在每一种电化学环境中选择最合适的技术并达到最优化的配置。需要每个人记住的是，并不总是可以在事先选择最优化的设置。有时，使用不同的参数进行一些“ 试运行 ”是必要的。但是，下面章节的说明可以比较容易地帮助操作者达到优化性能。

1.2 事件流程：预处理，测量和后处理

The flow of events: pretreatment, measurement, and post treatment

在电化学试验中，通常需要达到一个预先设置的状态来进行实际的测量。当需要时，电极可以通过被施加一定时间的电位或者从溶液除氧（清洗），以处于一个特定的电化学状态。

表1：事件流程

	预处理			处理		后处理
状态	清洗过程	预备过程	沉积过程	平衡过程	扫描执行	停止状态
电位[1]	电解池关闭	预处理电位	沉积电位	初始/开始/停止电位	扫描电位	电解池关闭/停止电位
搅拌	关	开		关		

注1：在电流控制过程中，用电流代替电位

请注意，并不是所有这些状态都总是可以实现。自动清洗和搅拌与硬件的配置有关，而且取决于是否适合于这个技术，取决于电化学家在过去的要求。某些状态只是为了实现某些特殊技术。进一步，单个状态可以定义多个电位，比如：多数技术允许应用3个预备电位（伏安分析，电化学检测和电位溶出分析除外）。某些情况下，一个选择参数是为了用一个限制条件来限制过程的时间，比如：当达到临界电流时，停止平衡过程。

所有的过程可以由操作者在时间栏填入“ 0 ”来取消。在这种情况下，对应的电位/电流将不会被施加。虽然单一的预处理过程已经用特殊目的命名，但是只有操作者自己才可以决定，通过定义电位（或电流）值，哪个过程实际上会发生。在完成试验过程时，必须考虑到想要在电极上发生什么。特别是需要在同一个电极上重复试验时，必须选择电极是保持极化（停止电位），还是断开（测量后关闭电解池）。

1.3 试验参数设置

Configuring the measurement parameters

在决定了所需要的一个电化学方法后，试验程序需要参数化。发现优化参数是重要的，它需要预先通过研究来了解物质的电化学特性。试验的研究目的应该明确，比如：如

果对测量法拉第电流感兴趣，电容性电流是不需要的，尽量越小越好。但是，当研究吸附或者双电层特性时，情况应该相反。

在一个电极表面，有两个不同的电化学过程可以区分：

电容性过程 Capacitive process

电容性电流是由电极表面的充放电、电位变化或者吸附过程而引起的，取决于电极面积的变化（滴汞电极），并没有任何的反应参与。在恒电位条件下，这个过程趋向于快速，产生的电流在短时间内将会消失（通常是几毫秒）。因此这个电流可以通过选择比较小的扫描速度或者比较长时间的脉冲宽度来减小。应该注意，在高电阻介质中，电容性电流将需要一个足够长的时间来消除–这个时间与电阻与电容的乘积成正比。

法拉第过程 Faradaic processes

法拉第电流是由电极表面的电化学反应引起的，通过测量这个电流，可以得到有用的参数，如浓度和样品的扩散系数。进一步，从电流峰的位置（峰电位），可以推导出样品的性质。通常在恒电位条件下，法拉第电流的减小比电容性电流的减小要慢。但是，当发生反应物损耗时，法拉第电流也会随着时间而减小。因此，扫描速度/脉冲时间必须选择足够慢/长，以减小充电电流，不让法拉第电流的值降低到噪音值之下。

当研究电极过程动力学的时候，必须采取另外一种方法。由于物质传递的限制效应，反应速度的影响或者腐蚀电阻只能在短时间内表现出来，因此必须施加短脉冲，快速扫描速度或高频率。在这种情况下，很可能出现电容性电流的交迭。通常在这些情况下，将要施加一定范围的扫描速度，脉冲时间或频率，以详细分析电化学成分和它们的阻抗。

Autolab并不提供一套可以根据每种情况的需要而进行调整的默认参数，程序参数的输入被设计为尽量灵活和交互式。比如，允许在一个测量程序的进行过程中改变某些参数，通过点击“ send “ 按钮可以立即将改变执行（改变的参数必须首先由“ 回车 ”生效）。在测量软件中，某些与硬件或者高级操作有关的参数是不可以编辑的。这些参数储存在 ”硬件配置“ 文件中，位于Autolab的根目录下，名为sysdef40.inp。这个文件可以通过 ”硬件设置程序“ （hardware.exe）来编辑，还可以使用任何文本编辑器由手工完成，但是一定要小心仔细。下面章节将列出每个特殊技术的附加信息。

2. 伏安分析

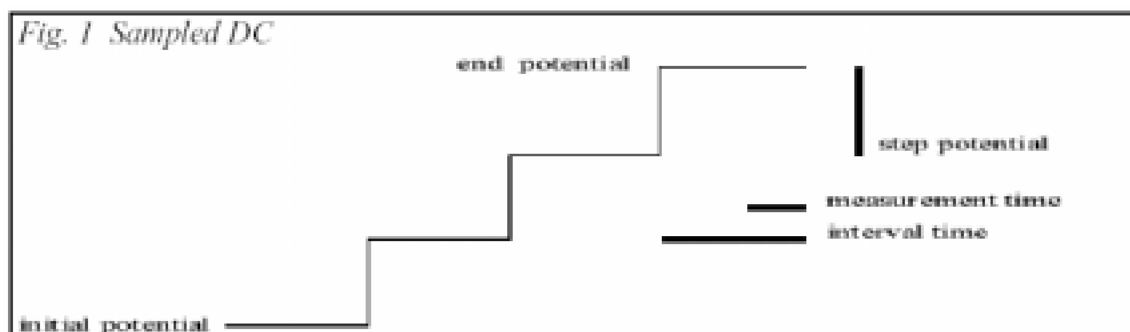
Voltammetric analysis

2.1 技术概述 Overview of techniques

所有伏安技术的共同之处都是要进行电位扫描，需要定义初始、终止和阶跃电位。所有的电位都位于可能的离散电压值附近。在一个取样间隔时间（interval time）的终点和另一个阶跃（step）之前，进行数据收集。因此，取样数值等于电位范围除以电位阶跃的值（step potential）。在这种情况下，扫描时间由取样数乘以取样间隔时间（interval time）。数据取样的实际详细介绍将会在关于取样的段落进行解释。通常，测量时间（等于“ 获取时间acquisition time ”）在取样间隔时间的最后四分之一时间内取得。如果可能，大约为市电周期——也就是20ms (50Hz)或16.67ms(60Hz)的数倍。如果是在常规/差分脉冲或者方波操作的过程中，施加的脉冲短于40ms，数据获取会在脉冲时间的后半段进行。应该注意，当测量周期不是数倍于市电周期时，噪音值将会明显增加。在交流伏安方法中，电流响应总是在调制时间的后半段获得。因为这些方法经常被用于极谱法测量，因此提供了一个控制滴落敲击的选择。当取样间隔时间大于0.5s，沉积时间为0时，汞滴在每个数据点之后被击落，所有在此扫描内的试验在不同的汞滴上进行。

2.2 取样直流 Sampled DC

图1：取样直流



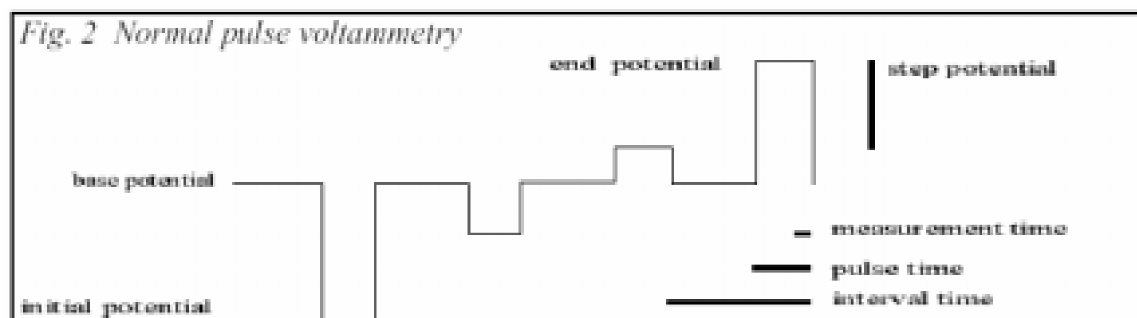
这个技术典型地应用于汞电极，被称为“tast极谱法“。实际上，取样间隔时间在极谱法中在0.5-6s的范围内。短时间内，由于电容性电流，会有相对较多的干扰；在长时间内，噪音问题会增加，因为总电流由于反应物损耗将一直在减小。在比较好的情况下，可能得到Ca 10^{-6} M的检测极限。

这个技术在取样间隔时间小于0.5s时，也可以应用于非极谱法中。但是，当需要快速扫描速度时，“ 线性扫描伏安 “ 技术可能更合适。

这个技术的执行非常简单，电位在规定的范围内进行扫描，电流在每个电位阶跃的终点取样。通常，电位阶跃高度在几毫伏的范围内。选择比较小的阶跃电位将得到比较好的电位分辨率，但是会延长测量时间。

2.3 常规脉冲伏安 Normal pulse voltammetry

图：常规脉冲伏安



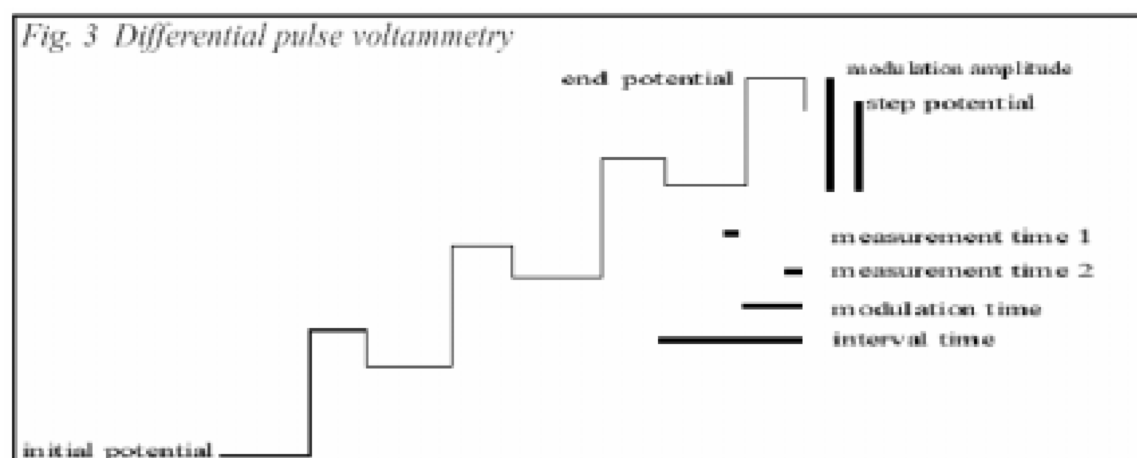
当采用取样直流方法时，反应被允许在整个间隔时间内进行。因此，电极附近的区域内反应物会损耗，降低法拉第电流。而且，反应产物会聚积在电极上，使得电极表面中毒。为减小这些有害效应，发展了常规脉冲技术。在此，电极在取样间隔时间的大部分时间内被保持在一个惰性电位上 – 基本电位(base potential)。只是测量之前，电解电位被施加 – 常规脉冲。考虑到脉冲时间长度，类似的讨论如：较短脉冲将得到较大的响应值，但是电容性电流（不需要的）也会比较高。

这个技术大约比取样直流的灵敏度高10倍，但是，数据分析更加复杂。而且，因为施加的时间比较短，所以可能发现由于电极反应不可逆造成的效应。但这很可能就是要研究的目标。

这个方法的参数选择与取样直流类似，只增加了一个脉冲时间。通常，合理的脉冲时间应该是大约50ms。在内部，软件将试图调整取样时间以符合市电周期。当脉冲时间大于40ms时，将在最后20ms内收集样品并进行平均（对于50Hz市电）。

2.4 差分脉冲伏安 Differential pulse voltammetry

图3：差分脉冲伏安



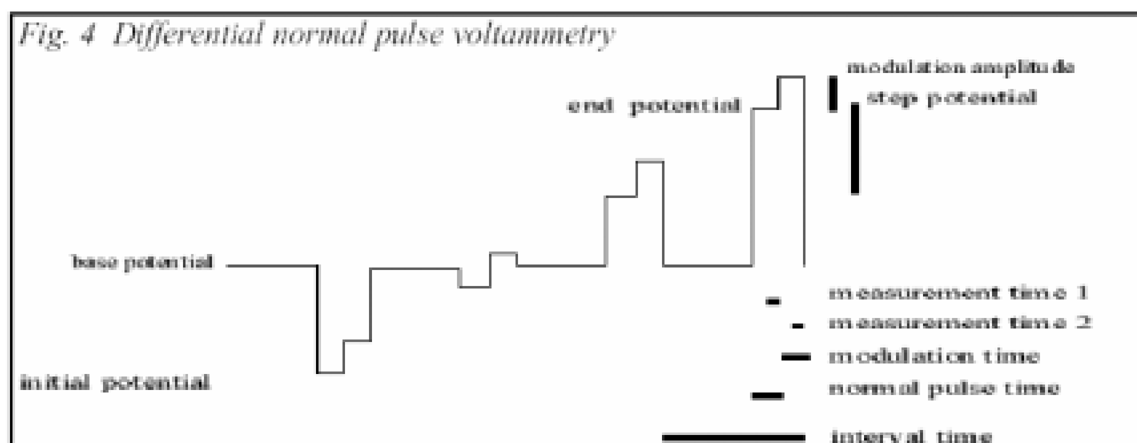
在此方法中，一个恒定幅值的脉冲将被调制到一个电位扫描上面，与取样直流没有区别。现在，电流在调制脉冲恰好结束之前和结束时被取样，将两者之差记录为结果。得到的波形类似于取样直流的微分，因此呈现出一个峰形。

与常规脉冲技术相比，由于在法拉第过程中的电流/电位关系的二次微分比较大，可以更好地从背景中分辨法拉第波。因为调制幅值是恒定的，电容性电流将会表示为一个更多或更少的恒定基线。另一方面，电氧化和电还原性物质将表示为可分辨的峰。因此，可以达到10^{-8}M的检测极限，虽然应该注意遇到不可逆环境的可能性正在增加。后者可以通过偏移伏安峰电位到更负（还原）或者更正（氧化），或者通过减少调制时间来降低峰等办法进行检测。

当选择电位阶跃值和取样间隔时间时，与常规脉冲遵循相同的规则，调制幅值应该在5-100mV的范围内。较大的幅值将导致比较强烈的响应，但是将加宽峰，降低电位分辨率。甚至在较大幅值时，由于非线性效应，峰有可能变形。

2.5 差分常规脉冲伏安 Differential normal pulse voltammetry

图4：差分常规脉冲伏安



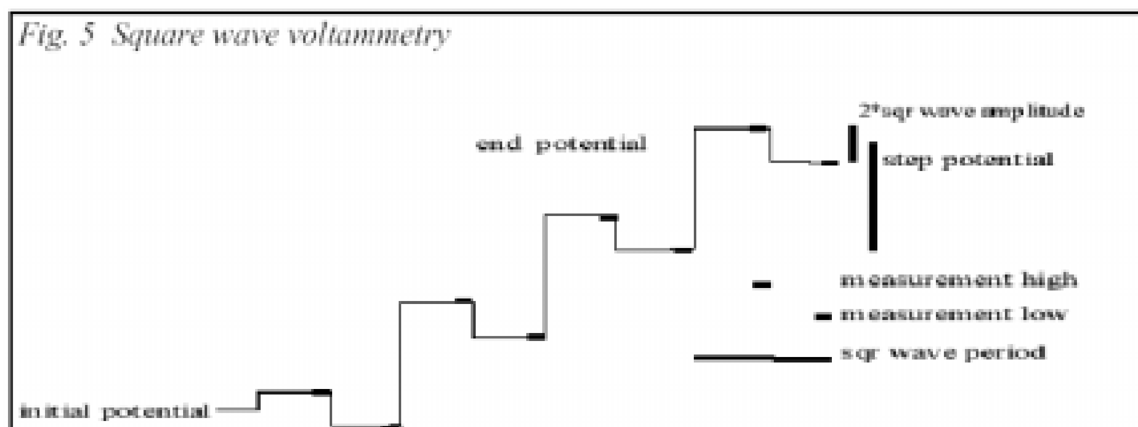
这是差分脉冲和常规脉冲的混合结果。与常规脉冲方法类似，一个脉冲被叠加到一个基准电位上。在这个脉冲上面，一个可定义幅值和时间的调制阶跃被施加上。电流将在调制阶跃恰好结束之前和结束时被测量，两者的差值被记录。在这种方法中，常规脉冲的优点（电解时间短）与差分脉冲的优点（法拉第电流明显）被结合在一起。脉冲时间和调制时间出于相似的考虑，它们的数值与在常规和差分脉冲伏安中的数值相一致。

由于波形更加复杂，应该注意不要把参数混淆。比如，阶跃电位和取样间隔时间决定连续数据点之间的关系，而与一个单独测量中施加的脉冲性质无关！

请注意，这个差分常规脉冲伏安的执行与《电化学》一书中的描述不同（C.M.A.Brett and A.M.Oliviera Brett, Oxford University Press 1993）。

2.6 方波伏安法
Square wave voltammetry

图5：方波伏安法



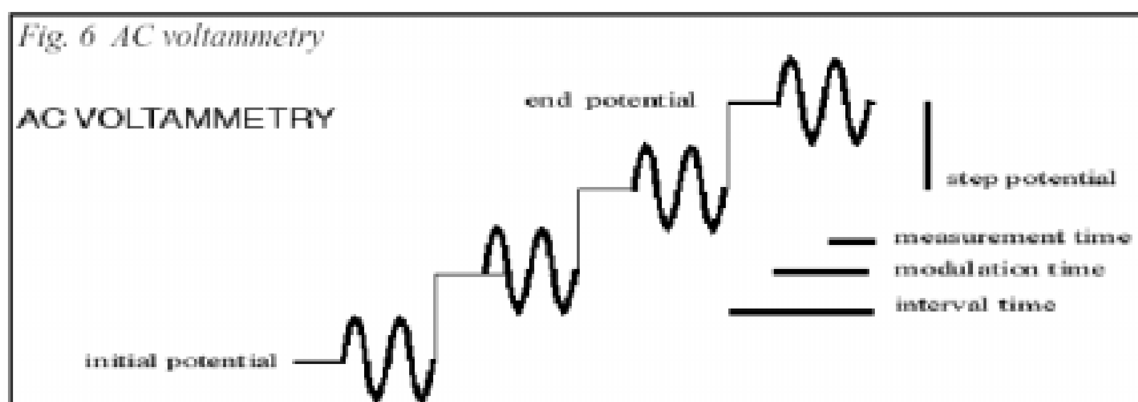
在方波伏安法中，电位扫描与取样直流相同，但是施加了一个额外的方波。记录的曲线是正向脉冲和反向脉冲之间的平均电流差，在每个腰之前进行取样。这个技术与差分脉冲伏安相比，主要优点是增加了样品数，在电位轴上保留较好分辨率的同时，可以使用比较快的扫描速度。

这个方法与其它伏安技术有点不同。现在，取样间隔时间在暗地里由成倒数关系的方波频率决定。因此，扫描速度与频率成正比。每个数据点与在高数值时的测量电流相符合，在低数值时为电流的负值。试验的持续时间或获取时间由前面解释的规律决定，取方波时间的一半为脉冲时间。

合理的幅值在5-25mV之间，较大的幅值将引起较大的响应，但是法拉第峰将变宽。在非常大的幅值上，电位分辨率将消失。请注意，幅值与方波“峰峰电位”差的的一半相符合。

2.7 交流伏安 AC voltammetry

图6：交流伏安



在交流伏安中，把一个正弦波信号叠加在电位扫描上。对于小振幅，电化学界面可以被认为是一个线性电路，在这里阻抗和导纳可以被确定。这些阻抗与电化学参数有关，可以用来获取关于电极过程动力学和电吸附等信息。

通常，用正弦波方法得到的结果比方波得到的结果包含更多的电容性电流，这被认为是一个缺点。但是，可以进行更加严格的数学分析，比如：分离同相电流和反相电流成分的能力，极大地方便进行解释。更加强大的是后面要讨论的使用FRA模块的频率变化技术。

电位扫描的基础与取样直流相同，可以用初始、终止和阶跃电位来定义。同样，两个连续的数据点被取样间隔时间分开。交流振幅被定义为平均方根值，它只有在位于取样间隔时间结束时的调制时间内才被施加，实际的测量发生在那个调制时间的后半段。扰动的波形来自于一个波形表，被周期性地施加到恒电位仪（经过数模转换之后），同时对电流进行取样。请注意，在一个波形周期内的取样点数与所选择的扰动频率和Autolab的最大取样速度有关。扰动电位的波形每当在测量开始之前进行取样，它的傅立叶变换将被储存，用于作为计算阻抗的参考。在试验周期内，电流将会被取样和储存。当收集完所有样品之后，会进行一个快速傅立叶变换计算。从主要频率的结果计算阻抗（相位+幅值）。取决于是否选择“ 相灵敏度 ”，最后的结果才可以确定。如果没有设置，阻抗的绝对值会被保留。当已经选择“ 相灵敏度 ”时，指示的相位将会被用来计算符合那个相位的响应。0度的相位设置将锁定同相（电阻的）响应，-90度的设置将得到电容信号。因此，在选择频率时，常会发生一些争论。在频率更高时，将会有较多的电容过程和动力学现象的影响。因此，在包含FRA模块的Autolab仪器中，此交流方法应该由FRA程序进行。GPES软件中交流伏安方法不能够进行这种结合。

2.8 交流二次谐波伏安 AC second harmonic voltammetry

大多数的电化学物质都与电位有一个非线性关系 – 通常是指数相关。因此，阻抗的实现只有在低幅值时才是真实的。在高幅值时，一个正弦波扰动将产生整个范围的谐波。但，有时候，利用电化学物质的这个性质，专注于这个在扰动的双频率上表示出的二次响应反而是有用的。

这个二次波有点类似于取样直流的二次微分，虽然精确的数学描述相当复杂。请注意，二次谐波的结果在经典概念里不能被称为阻抗，相位的定义也是非常规的。

这个技术的执行非常类似于前面一段的描述，但是不再专注于主要频率，二次谐波是从快速傅立叶变换（FFT）得到的。这里的中心参数是扰动幅值，它应该选择相当大的值，以便得到真实的结果。记住，响应将会与扰动信号的二次幅值成正比。

3. 循环和线性扫描伏安 Cyclic and linear sweep voltammetry

3.1 技术概述

Overview of techniques

循环伏安可能是固态电极电化学的最常用技术，得到重现性结果的能力，至少对于后续的循环，对于相对没有很好修饰的电极表面，其价值是无限的。而且，在研究电极过程时，它的同时观察还原峰和氧化峰的能力是非常有用的。一些电极动力学和电吸附过程可以通过分析不同扫描速度下记录的循环伏安曲线进行仔细研究。

使用这些技术，还是要施加电位/电流扫描。但是执行方法不一样，主要参数是扫描速度。现在，取样间隔将等于扫描速度/阶跃电位。在这里，测量周期被定义为取样间隔时间的四分之一，而且为了考虑减少噪音，将会是市电周期的几倍 – 20ms（或16.67ms）到最大1s。显然，对于小于80ms的间隔这是不可能的，此时的测量周期将会使用间隔时间的准确四分之一。对于25ms-80ms的取样时间，这个现象可以通过按下“平均”（Mean）按钮来跳过，这样将测量周期固定为一个市电循环，因此就最大程度地消除了市电噪音。在循环伏安里，经常需要按顺序连续进行测量扫描（循环），作为电极预备过程的一部分，或者监视随时间的电化学过程。原则上，可以储存的数据点数只是被电脑的容量限制，但是为了实际的原因，默认的总数限制为30,000个数据点，每单个扫描最多10,000个。如果特别需要，这些限制可以通过编辑硬件配置文件的记录[3,3]和记录[3,4]来调整。

一个扫描包含的数据点=2 X ABS（“第一边界电位” – “第二边界电位”）/ 阶跃电位。在循环过程中，当达到了可同时储存的最大扫描循环数后，最初的扫描将会被覆盖，因此，在内存中得到的只能是后面的扫描循环。

在屏幕上，随时扫描的进行，会同时显示最新的测量结果。但是在快速取样时，电脑没有足够的时间来绘制所有数据点，因此，仅能看到某一部分的数据。不过，所有数据点将在扫描结束后重新绘制。连续的扫描将会按照它们被记录的顺序被储存在内存中。可以分别选择单个扫描进行分析和储存。当循环伏安中有多于一个的扫描被记录时，可以在测量过程中设置以固定间隔循环数来储存这些扫描。为此目的，在编辑程序窗口的第二页引入了“每n个循环储存”（Save every nth cycle）。如果这个参数为0，测量过程中将不会储存任何的扫描，否则，除了第一个循环肯定被自动储存之外，每第n个循环都将被自动储存。例如，选择n=5，那么，第1、5、10、15个循环会被储存。在“编辑程序”窗口的第二页可以定义路径和文件名（直接输出文件名），软件自动在所列的文件名后加上用5个序列号代表的扫描数，如：00001、00002等。

可以在“编辑程序”窗口的第二页进行选择记录第二信号（或双恒电位信号）。但请注意，如果在测量中使用了ADC750模块，则该选择不能使用。当使用盘环电极并配置BIPOT模块时，可以绘制环电流$I_{环}$对盘电流$I_{盘}$的曲线。在数据图象窗口中，可以在“分析”菜单项中选择WE2对WE图形。

线性扫描方法的参数与循环伏安的参数一致，执行也几乎完全相同。不同之处是，线性扫描的扫描是仅一个方向，而循环方法包含一个反向的扫描。对于线性扫描，只能定义开始和终止电位；而在循环技术中，需要两个边界电位。

3.2 常规模式（阶梯波）Normal mode (staircase)

*当使用常规阶梯模式时，电位的增加将在每个取样间隔的终点被施加为阶梯。通常，这是个优点，因为它象脉冲伏安一样，减小了电容性电流。但是，当对吸附现象或UPD感兴趣时，这个现象是不需要的。在后一种情况下，应该选择使用**SCAN-GEN**模块的线性扫描模式，或者应该选择后面某一段讨论电流积分方法。*

当每个阶跃结束后，电位将会随着阶跃电位而增加，电流将在每个取样间隔时间的终点进行取样。通过参数 α 可以改变取样时间的位置，通常，电流在每个间隔时间的终点取样： α = 1。当选择 α = 0.5时，取样将发生在间隔时间的中间，如此等等。

3.3 稳定电流 Stationary current

稳定电流循环伏安是为产生恒定电流（经过一定时间之后）的物质而设计的，如电池或者流体动力学控制的系统。这个技术还可以应用到腐蚀研究。当一个伏安过程被记录时，每个新测量的数据点只有在达到一个稳定电流时才被接受。在这种模式下，扫描速度将会由电化学物质来决定，因为只有在响应达到恒定时才继续进行。

可以使用很多标准来定义稳定条件，每一秒时间内都会测量电流，如果在3秒内电流的变化小于每秒的abs（di），那么被认为已经达到平衡。另外，可以定义一个相对变化abs（di/i）。也可以输入最大时间间隔，但这将会限制每个电位的等待时间，超过这个时间以后，被认为已经达到稳定状态，扫描将继续进行。

3.4 扫描平均 Scan averaging

通常，扫描被单独地记录和储存。但是在本模式下，连续的几次扫描都被平均并被显示为一个单一信号。设置一个达到平衡的扫描数量，然后，当扫描次数达到这个数值之后，开始对这几次扫描进行平均。注意，原有的扫描将被放弃，不会再显示在平均的结果中。这个技术对于噪音非常高的伏安过程特别有用。当然，还是希望首先在环境中去除噪音。

3.5 电流积分 Current integration

在某些情况下，并不需要常规阶梯电位扫描，比如：当研究快速电极过程或UPD时，响应会集中在一个很短的时间内，在施加脉冲之后紧接着就会出现响应，而当实际测量将要进行时该响应已经消失。在这种情况下，需要进行一个真正的线性扫描。对于没有SCAN-GEN模块的用户，有一个替代方法可以得到相同的结果——电流积分方法，其理论背景在应用文章"Appl-5"中进行了详细讨论。扰动电位的形状与阶梯模式相同，但是现在电流通过使用一个模拟积分器得到，它收集整个取样间隔时间内通过的电量。这个电量被取样间隔时间相除，就相当于一个真正线性扫描的电流响应。因为模拟积分器的操作和再设置需要时间，这个方法只能使用每个其它取样时间。因此，与常规操作比较，只有一半的样品被记录。

3.6 电流控制循环伏安Galvanostatic cyclic voltammetry

虽然乍看起来与循环伏安有一些类似，但是有一些明显的区别。法拉第电流的解释比较简单，但是充电过程的行为却更加复杂。与使用阶梯伏安不同，充电电流不随取样间隔时间的增加而降低，分离这些电流可能因此更加麻烦。

这个技术类似于常规（阶梯）伏安模式，只是仪器需要调整到恒电流操作。扫描从“起始电流”开始，每个取样间隔之后，被测量和储存的是电位值，之后电流随阶跃电流而上升。这个过程一直重复，直到达到“第一边界电流”。然后，扫描向“第二边界电流”进行，返回到起始电流。

3.7 快速扫描伏安 Fast scan voltammetry

这个模式与常规阶梯方法相似，但是执行过程不同，能够使用快速扫描速度。比如：不能执行自动电流换档、扫描进行过程中操作者的反应被限制等。在快速操作过程中，仪器只能大致地了解要求的扫描速度。扫描结束之后，才能确定实际的扫描速度并显示扫描速度值。

3.8 使用SCAN-GEN模块的线性扫描循环伏安 Linear CV scans with the SCAN-GEN module

*正如前面已经讨论的，有时需要一个真正线性的电位扫描，**SCAN-GEN**模块可以提供这个功能。这样可以研究快速离散过程，而使用阶梯扫描研究起来则比较困难。比如：在施加每个电压阶跃之后，电容性电流很快就会消失，因此用阶梯技术进行记录是不可能的。相反地，当不需要电容性电流时，使用阶梯扫描方法会更合适。阶梯方法和使用**SCAN-GEN**线性扫描发生器的区别在应用文章**Appl-5**中讨论。*

线性扫描的执行与阶梯扫描相比是模拟信号代替阶梯信号。但是，模拟信号发生器不是很容易控制，导致读取的边界电位精度小于+/-5mV，而不是小于0.15mV。当然，实际的边界电位可以被准确地记录。

3.9 使用旋转圆盘电极（RDE）的流体动力学线性扫描伏安 Hydrodynamic linear sweep voltammetry with an RDE

当连接了RDE时，可以进行流体动力学线性扫描伏安，可以记录RDE不同旋转速度下的多个扫描。RDE应该连接到ADC（模数转换器）的一个BNC接头上（最好是通道3，新型的仪器最好选择通道1）。在“管理”（Utilities）菜单内可以选择“RDE控制”，在这里可以定义使用的RDE参数。在一个测量循环中，这个窗口可以用于监视旋转速度。

在结束一个测量循环之后，两个附加参数出现在“数据图象”（Data presentation）窗口的“分析”（Analysis）菜单内。可以绘制i ~ sqrt(ω)和1/i ~ 1/sqrt(ω)图形，ω等于(2*π/60)*旋转速度（r.p.m.）。这些图形可以用来计算扩散系数和动力学参数。更多的信息请参考相关的A.J.Bard and L.R. Faulkner，"Electrochemical methods: Fundamentals and Applications"。

当选择这些图形之一以后，必须选择一个电位。

数据应存为所谓的“缓存文件（buffer）”，以便进行后面的分析。文件菜单的“另存为缓存（Save data buffer As）”可将所有扫描和所有旋转速度数据储存起来。

Autolab文件夹的TESTDATA路径下有一个流体动力学线性扫描伏安的例子，文件名为：HYDRODYN。

4. 记时方法

Chrono methods

4.1 技术范围

Scope of techniques

使用记时电流法，测量电流随时间对电位（一系列）脉冲的响应。电位扰动可以详细定义，电流响应被连续记录。记录的电流可以用来分析，从电流随时间的变化可以认识它的性质。比如：在短时间内，电容性电流是支配性的（$\propto e^{-t/RC}$；R=溶液电阻，C=电容）。而在较长时间内，扩散控制的法拉第电流可能占主导作用（$\propto^{-l/2}$）。

*对于记时电位法，则与电流控制循环电位法类似，法拉第电流的数学描述与记时电流法相比较要简单。而且，任何欧姆电位降也都是随时间恒定的，因此不会影响响应的形状，除非在偏移等于R*I（溶液电阻乘以电流）。相反，电容性电流通常比较大，它的衰减与界面反应阻抗有关，此阻抗与双电层电容并联。*

4.2 技术概述

Overview of techniques >0.1s

这些技术同样都是灵活地记录随时间的响应。测量过程中，在一个市电周期（20ms 或16.67ms）内的每个间隔时间（的终点）被取样，样品根据间隔时间的定义而被储存。有时，当响应随时间快速变化时，提高取样速度是有用的。为此，可以输入一个必要时能加速取样的最大电流/电量/电位变量（di, dQ, dE）。对于电流法，可以定义一个较小di的相对较长的间隔时间，这样可以用最少量的数据点获取响应的重要特性。记住，最小的取样间隔时间是0.1，因此样品之间的最大变化可能会大于定义值。

电流法的执行很简单，电流值根据定义值而施加，电流样品在每个取样间隔时间的终点被记录。

电流控制电位法的执行用相似的方式。

零电流的电流控制电位法的执行采用单独的方式，因为它需要机械地断开对电极的连接。这个方法允许操作者测量开路电位（OCP）随时间的变化。

在记时库仑法中，电流被测量和数字积分。当然，样品之间（0.1s）的电流变化必须足够小，或者在任何线性条件下，得到精确的数字积分。不然，就要应用下一段描述的方法。

4.3 技术概述<0.1s

Overview of techniques <0.1s

使用这个模式可以完成大约每秒35,000个样品的快速取样，但是，与“ >0.1s模式 ”相比，某些特性将会失去。为了保证可靠的时间性能，不可以进行自动电流换档和在单个扫描过程中通过"di"， "dQ"或"dE"来改变取样速度的选择。更加快速的取样可以通过添加ADC750模块来完成（最大每秒750,000个样品）。

电流法和电位法技术与>0.1s方法类似，记住上面进行的讨论。

记时库仑法则需要一个模拟积分器, 可以选择四个积分器RC时间常数中的一个：0.01、0.1、1，10s。特别应该注意电流范围和积分器RC时间常数的结合。在很低的范围内，积分器将达到饱和，得到不完全的结果。而在不必要的高范围内，将失去分辨率。当总的充电量等于大约±10 x (电流范围 x 积分仪RC时间常数)时，就达到了饱和值。

除非对响应有一个明确的期望值，那么进行一些试运行是必要的。运行一个记时电流测量试验来确定最大电流和大致的充电量。选择一个相当于观察到的最大值0.4和4倍之间的电流范围，在“编辑数据“（edit data）菜单里选择”积分“（integrate），以估算最大充电量。从而，选择一个与最大充电量/电流范围相符合的积分器RC时间常数。总之，优先选择的RC时间是匹配脉冲时间或者总测量时间的时间。

减小积分仪漂移的影响是很重要的，特别是在用高电流范围测量低充电量的时候，偏移有可能起主导作用。在这种情况下，建议在工作电极导线中加入一个电阻，以限制最大电流，得到一个灵敏度比较高的电流范围。

5. 多模式电化学检测

Multimode electrochemical detection

这个方法的目的是为了研究电化学检测作为时间的常数，比如，与高效液相色谱或流体注射分析相结合。

当选择直流电流法时，电流将在每个间隔时间的终点被取样，直到时间结束。采用的测量周期为一个市电周期（20ms或6.6ms）。

采用多脉冲电流法，定义一系列将于暂态被施加的电位值，用这种方式可以达到很多目的：

- 在一个扫描内，可以记录不同电位值的几条电流时间曲线。
- 电极可以在测量过程中再生。
- 电活性物质可以沉积。

差分脉冲电流法则可以提供更高的灵敏度，它的响应由在两个电位值得到的电流差来定义（在“编辑程序”窗口的第二页列出）。

6. 电位溶出分析

Potentiometric stripping analysis

6.1 技术概述

Overview and implementation

就象溶出伏安法一样，沉积的反应物或吸附物从电极上溶出。溶出过程可以通过化学反应或者外加电流实现。在溶出过程中，电位被记录和处理。从重新计算为(dt/dE)对E的响应，溶出物质的量可以从峰值确定，物质的性质可以从峰电位推导。

PSA测量开始以后，电位与时间的关系以最大速度（30-60kHz）记录。

为方便解释，将结果表示为反向电位被时间的微分（dt/dE），对电位E，E-t数据以下面的方式处理：

- 在每个阶跃的终点，将电压范围以所谓临界值分为一定数量的阶跃。
- *从最初记录的电位计算样品数，直到达到另一个临界值。因此结果将显示时间数，测量的电位位于两个临界值之间。
- *得到的结果被一个系数相乘，等于取样时间被临界值之间的时间段相除，为dt/dE。

当dt/dE对E做图，得到一个峰形状的图形，可以用来进行详细的痕量分析。

注意，这个数据处理方法只是对于连续上升或者单边下降的溶出电位暂态才有效。当然，这通常是一个真实的假想。

参数 " 最大测量时间 " （Maximum time of measurement(s)）的定义应该小心。当这个值超过3s时，时间测量的分辨率降低。当试验需要的时间小于所定义的 " 最大测量时间 " 的三百分之一时，出现一个警告信息，要求定义一个较低值。

6.2 化学溶出与恒电流溶出

Chemical stripping versus galvanostatic stripping

研究物质通过向电极施加一个 " 沉积电位 " 被沉积，电极表面上将有一种物质聚积。当采用化学溶出技术时，对电极在溶出阶段被断开。沉积的材料被化学地除去（溶出），开路电位（OCP）被记录。

另一方面，在恒电流过程中，恒电位仪转换为恒电流仪（见 " 高级技术 " ）。沉积材料现在通过恒电流的电化学氧化被溶出，电位被记录。

7. 阶跃和扫描

Steps and sweeps

使用这个方法，操作者可以自由定义一系列脉冲和扫描，监视响应随时间的变化，允许用户定义自己的波形。

理论上，阶跃的执行与记时电流相同，扫描的执行与线性扫描伏安相同。执行的灵活性降低了最大速度（最大扫描速度/最小取样时间）。当有SCAN-GEN模块时，阶梯扫描将变为线性扫描。

在结果中，单独的段可以通过在“数据图象”窗口的“图形”（plot）菜单中用“选择段”来选择。用这种方法可以单独地分析和储存段。注意，只有在选择了电流或电位，而不是全选时，才可以进行数据处理。

8. 电化学噪声

ElectroChemical Noise (ECN)

使用这个技术可以测量、储存和分析电位和电流噪声。

Autolab有两个方法测量电化学噪声：

第一种：使用常规的电解池电缆。3个同样的电极被放入一个电化学电解池中，一个电极被连接到红色的工作电极（WE）电缆，另一个连接到蓝色的参比电极（RE）电缆，最后一个连接到绿色的接地。红色的S电缆应该与工作电极（WE）相连，而黑色的对电极（CE）电缆则断开。在此种配置中，电位噪声由参比电极（RE）记录，显示为第一信号（“数据图象”窗口的左轴）。电流噪声由工作电极（WE）记录，显示为第二信号（“数据图象”窗口的右轴）。第三个接地的电极则用于允许电流通过。

第二种测量电化学噪声的方法需要ECN模块。电极连接和数据处理可以在“安装和诊断指南”中关于ECN的章节中看到。如果配置了ECN，模块的使用可以在第二页定义。作为测量过程中显示的第一信号的电位，代表开路电位时的电位。如果选择“显示0V附近噪声”，作为第一信号显示的电位将只显示0电位附近的低频差分噪声电位，因此实际上没有直流成分。使用可选ECN模块的优点是，在测量中电位的直流成分被补偿，因此噪声电位可以用最大的灵敏度进行测量。

8.1 暂态

Transient

电流和电位暂态被同时记录，最小取样时间等于0.002s。暂态的时间设置为取样间隔的2次方，以进行正确的FFT变换分析*。当开始一个扫描，必要时时间将被自动调整到最接近2次方。如果一个测量被提前终止，在进行FFT分析之前，数据将被0填充到最接近2次方。记录噪声暂态之后，“数据图象”窗口出现一个频谱噪声分析选择，可以进行一系列的信号处理操作，如基线扣除和其它一些窗口功能。分析结果是电位和电流的功率谱，或者阻抗数值作为频率的参数。阻抗定义为傅立叶变换的电位被每个频率上的电流相除，都用量来表示。

(*) （测量时间 / 间隔时间）$\equiv 2^n$（=数据点的数量）

9. 使用FRA模块的频率响应分析

Frequency Response Analysis with the FRA module

9.1 电化学频率分析的原理

Principles of electrochemical frequency analysis

交流阻抗技术通常用于研究电极动力学或腐蚀，反应速度/腐蚀速度与电子转移/腐蚀电阻有关。当选择了最优化的频率范围以后，应考虑以下几个方面：

- *在非常低的频率，物质传递（扩散电阻）将主导阻抗。*
- *在高频时，双电层电容将把法拉第阻抗短路。*
- *在非常高的频率，欧姆电阻将主导阻抗。*

因此，在测量有意义的反应速度/腐蚀速度时，需要找出最合适的频率范围。对于慢速反应，有用的频率将会在低频，而快速反应需要高频。不过，当预先不知道结果时，当然可以先扫描一个较宽频率范围以进行分析。

测量可以在**恒电位**和**恒电流**条件下进行：

（恒电位）幅值通常在5-25mV范围。在某些情况下，比如在低电导的介质中，需要施加一个较大的幅值。对于阻抗测量，不在乎是施加电位还是施加电流扰动。在实际中，直流要求将指示选择哪一种模式。

当使用恒电流扰动时应该注意：因为不控制施加在电化学物质上的电压，有可能在线性行为时超过了应该的极限，造成由于非线性而导致的不必要的变形。因此，建议随后应该验证，在那个特殊的阻抗上交流电位的值是否保持在可以接受的限制之内。当有怀疑时，可以施加一个较低的交流电流幅值重复进行测量，并比较结果。

Autolab仪器通过下面的试验测量物质的阻抗，对测量周期内记录的电流/电位样品进行大量的傅立叶分析，这个测量周期由操作者自己可以选择的综合时间决定。综合时间可以定义为大量循环。比较长的综合时间得到较高的精度和较好地去除噪音，但是会延长测量时间，后者在低频时不得不考虑。

仪器通过使用数字控制过滤器，变量放大器和可编程偏移来执行一个精确的方法，以增加动力学性能和减小噪音的影响。因此，内部ADC的分辨率将会被优化使用。每一个傅立叶变换的电位/电流结果，都要检查分辨率是否在规定的范围内。当软件进行总结时，如果某个性能可以通过使用另一个设置而得到改进的话，就会自动进行调整和重复测量。因此，可以在屏幕见到重复测量，最多4次。因此总的测量时间可能比“编辑频率”对话窗口中显示的估算值要长。

这个方法具有非常灵活的性能，允许进行很宽阻抗范围的精确评估。

AUTOLAB仪器也提供了多正弦波模式。同时施加5或15个正弦波，可将测量时间减少2～3倍。特别是在低频时，这个方法是有益的。利用傅立叶分析的特性，每个频率成分的响应都能单独得到，理论上不会降低精度。但是在实际中，精度会或多或少地低于单正弦波的结果，这是因为减小了动力学性能：当多个正弦波被混合时，高幅值的信号必须被处理掉，需要一个较低分辨率的较宽范围。通过过滤而减少噪声的做法在多正弦波模式里是受到限制的。

9.2 在单一电位或电流下记录阻抗

Recording impedance’s at a single potential or current

对于固定的电化学系统，多数参数直接与直流电极电位有关：双电层电容，反应速度等。因此，可以用固定的电位值来评估电化学参数。所有的等效电路都基于：在扫描过程中，每个成分不变。因此需要消除时间变量，或者在任何情况下都保证阻抗漂移保持在规定范围内。

在恒电流条件下，进行相同的考虑。注意，交流电位的变化并不是结果。但是在扫描过程中，直流电位应该尽量恒定。

定义的系列频率按顺序施加，测量时间由积分器的RC时间常数和频率的数量决定，软件将提供总时间的估算值。但是扫描的实际时间可能会更长，这是由于自动换档过程造成的。当仪器遇到过载或发现电流/电位的增益设置不是最优时，测量将重复，这就延长了总的测量时间。当发现总的测量时间过长时，可以采取下面的措施。首先，频率数是可以减少的，虽然总是不希望减少数据点。另外，可以减少测量时间，但这将减小每个数据点的精度。第三个方法是使用多正弦波模式。

最好的办法是从最高频率开始扫描，在最低频率结束。在这种方法中，自动换档和自动增益将会达到最有效。

9.3 记录阻抗——电位/电流扫描

Recording impedance potential/current scans

电化学过程的更高级分析需要评估电化学参数作为电位的函数，因此可能需要在不同的电位上重复频率扫描。电位的有用范围当然取决于被研究的电化学过程。

这个方法的执行类似于直流伏安，通过定义起始，终止和阶跃电位来进行电位/电流扫描。但是又不同于直流伏安，没有取样间隔时间。而且每个测量之间的时间由每个频率扫描的时间决定，后者是根据本章第一段讨论的规则决定的。

记住，随着直流电位的改变，直流电流也会变化。当直流电流达到过载时，交流结果也会失效。因此，应该选择正确的电流范围。

9.4 记录阻抗——时间扫描

Recording impedance time scans

多数的电化学现象都是时间变量，但这经常是被认为不需要的结果，试验在一个短时间窗口进行，保证电化学性质的一个固定值。

在某些情况下，人们对在长时间内监视过程感兴趣，它需要记录（变化）电化学参数和时间。正如预料的那样，这里有一个电位冲突，因为试验本身需要时间。一个频率扫描内的变化应该保持尽量小，否则不能用等效电路进行分析。目的是在分布于长时间段的间隔时间点上重复进行相对快的频率扫描。

阻抗/时间扫描直接在第二页定义：“ 取样间隔时间 ” 和 “ 测量时间 ”。取样间隔时间决定两个连续测量之间的时间。注意这个时间应该大于 “ 测量时间 ”。 “ 测量时间 ” 参数决定总的测量时间。

9.5 流体动力学阻抗测量

Hydrodynamic Impedance Measurements

当使用RDE时，配置FRA2模块的Autolab可以用来进行流体动力学阻抗测量。需要连接到FRA2模块前面板BNC接头的内部连接是：

- ‘ 信号输出 ’ 到旋转圆盘电极（RDE）控制器的输入，
- ‘ Y ’ 到RDE控制器的输出，
- ‘ X ’ 到Autolab后面板标记为‘Iout’的电流输出。

这些连接必须用屏蔽的BNC电缆进行。

FRA模块的 ‘ 信号输出 ’ （signal out）用来调节RDE的旋转速度。

FRA2模块的频率分析仪部分从RDE控制器中测量信号和恒电位/恒电流仪的电流强度。当信号来自于X和Y，必须测量前面板的外部输入，这可以在FRA手动控制窗口中定义。选择框 “ 使用外部输入 ” 必须被选择。

按下 “ 开始 ” 按钮后，将出现 “ 外部输入已使用 ” 的信息。

10. 高级技术

Advanced issues

10.1 欧姆电位降补偿

Ohmic potential drop compensation

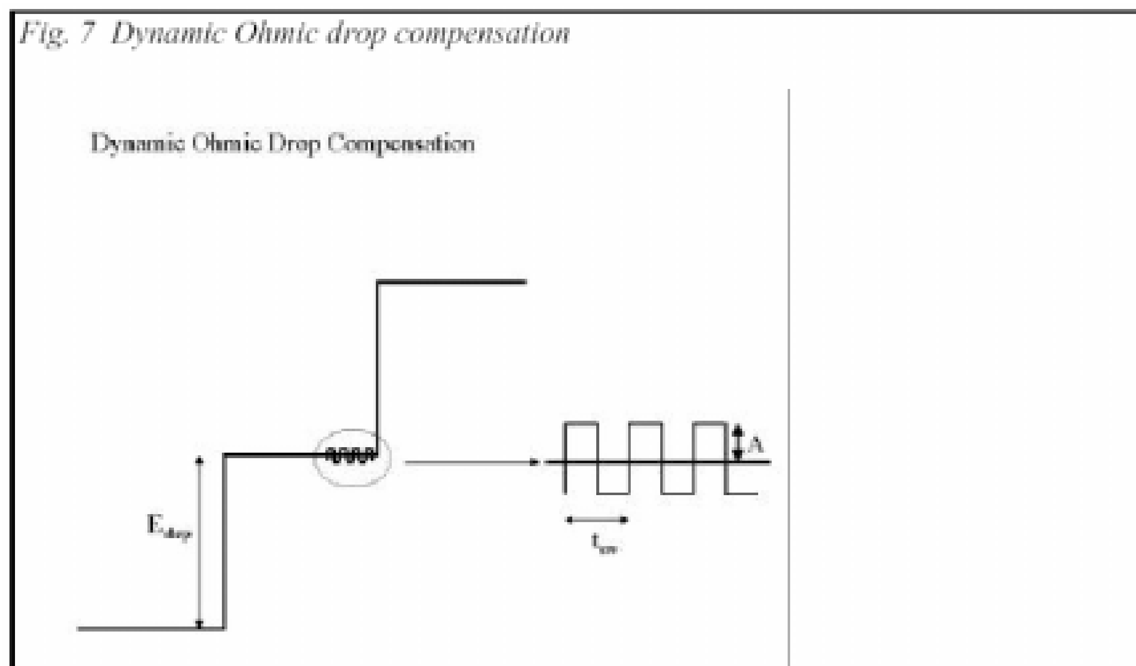
PGSTAT12/20/30/100等型号提供一种在线补偿电阻的便利，模拟 “ 电流结果信号 ” 被用一个12位数字控制衰减器反馈到恒电位仪的电位输入。在这个方法中，电位以一个值增长，这个值等于通过电解池的电阻欧姆电压降（=iR），因而可以消除了这个电阻的影响。为了进行正确操作，必须为反馈放大器设定一个与真实电解池电阻相当的值。因为 “ 电流结果信号 ” 与电流范围设置成反比，限制与补偿的分辨率是相关的。可以补偿的最大电阻（欧姆）等于2V/电流范围（A）。分辨率来自12bit衰减器，因此是 “ 2^{-12} X 最大电阻 ” 。比如，在1A的电流范围，最大电阻等于2欧姆，分辨率是0.0005欧姆。在开始时，真实的欧姆电阻必须确定，可以用很多方法进行。也许最聪明的做法是，用FRA技术分析等效电路（需要FRA2模块）。另外，可以使用 “ 电流中断 ” 技术或者正反馈方法。

10.2 动态欧姆降补偿

Dynamic Ohmic drop compensation

在循环伏安和记时方法中，这个技术可以在试验过程中测量和补偿欧姆降。这对于欧姆降随试验变化的系统尤其有用。在每个电位值上， - 可以是阶梯循环伏安的一个阶跃，也可以是记时电流的一个阶跃，一个小幅值的高频方波信号被加上。通过测量电流响应结果，可以计算出欧姆降。

图7：动态欧姆降补偿



在上面的图形中，给出一个动态欧姆降的示意描述，E_{step}表示一个电位阶跃，可以来自循环伏安（阶梯），也可以来自记时电流/库仑。方波的幅值（A）可以由用户定义，可以在10 - 200mV范围。图中的t_{sw}表示方波的周期，标准值为0.1ms或10 kHz方波的一个频率。方波信号的电流响应（I_{sw}）和常规的直流电流恰好在一个新电位设置之前被测量，然后从I_{sw}计算出欧姆降。测量的欧姆降的值将在“ 数据图象 ”窗口显示为一个第二信号。

请记住，这个技术有如下的局限：

- 只能应用于线性扫描伏安（LSV），常规循环伏安（CV）和记时电流/记时库仑（间隔时间>.1 s）。
- 进行循环伏安时扫描速度有限制。
- 此技术不能与下面这些产生外部信号的设备/模块结合使用：RDE，ARRAY，ADC750，BIPOT，pX或ECD，以及EQCM和ESPR等。
- 应用这个技术必须进行硬件调整，因此这个技术不能用于只安装新软件的旧仪器上。
- 这个技术只在“ 高速 ”模式下可行，即不可以用于旧的μAutolab。

10.3 自动直流电流换档

Automatic dc current ranging

Autolab仪器将在允许的电流范围内自动选择最优化的直流电流范围。在开始一个试验程序之前，可以进行一个短时间试验，从中估算出最合适的电流范围。如果在试验过程中电流达到一个范围极限，仪器将切换到一个更合适的电流范围（更低或更高），这是通过将每一个样品与预设的临界值进行比较而实现的。当一个结果超出临界上限，就选择更高的范围（如果可能）。同样，当一个测量电流重复下降到临界下限时，如有可能就选择更低的范围。默认的临界值规定为电流范围的0.04 – 4倍。

如果电流在两个连续测量之间快速变化，可能是数据点将要超出可信的范围（电流范围的5倍），导致出现过载提示。无论如何，数据点都会被储存，扫描也会以一个更大的电流范围继续进行。实际的硬件限制等于电流范围的10倍，因此那些在电流范围5-10倍内的数据点仍然可以使用，也就可以忽略过载信号。但是它们的精度会降低，这是由于大信号的非线性响应特性造成的。

自动换档需要几个毫秒的时间，因此这个方法只能用在间隔时间足够大的时候。对于“ 快速 ”技术，自动换档是不可行的。对于其它方法，这个技术可行，但是会限制最大扫描速度或最小间隔时间。注意：这个自动换档方法只是在恒电位模式下可行！因此，恒电位模式比恒电流模式具有相对比较宽的动态范围。

10.4 取样技术 Sampling techniques

为了获得ADC转换器的最优化分辨率和最大程度地减少噪音，仪器采用自动增益和采样平均。无论出现在屏幕还是存在文件中的每个数据点，事实上都是在变量衰减收集到的几个AD转换器的加权平均值。ADC164模块有一个可编程增益放大器：1x，10x，和100x。取决于技术，有效时间和硬件设置文件的不同，专门的取样方法是：

- **快速取样（SampleFast）**：只使用和储存一个AD转换器，使用现有的固定增益。此方法用于快速技术：“ 快速循环伏安 ”，“ 记时方法（尽量慢的取样时间） ”和“ 电位溶出分析 ”。
- **取样1（SampleOne）**：开始时，采用增益=10的ADC取样，其结果用于优选增益：1x/10x/100x，测量重复进行，后面转换器的结果被储存。如果获取时间小于157μs，这个方法可用于所有技术。
- **取样平均（SampleMean）**：开始时，采用增益=10的ADC取样，其结果用于优选被选择的增益。然后重复进行AD转换，直到超出可行的时间，计算和储存平均值。当不使用SampleOne或SampleFast时，这个方法可用于所有技术。
- **取样增益（SampleGain）**：首先用增益1对输入取样，当可以外推出更高的增益可行时，增益上升到10，测量重复进行。如果高灵敏度可以选择，而且前面的结果显示100x的增益更好，测量会在这个最高增益上重复进行。在这个方法里，对输入取样，连续切换增益，直到测量完结。所有样品被平均，得到单个数据点被储存。这个技术可以用来取代“ 取样平均 ”。测量周期（=获取时间）取决于技术，为了消除市电噪音，通常希望采用一个准确的市电周期或它的几倍。如果为了某些原因不想对样品平均，可以通过在硬件配置文件内将其记录改为1来跳过它。这将会取消取样平均，并且对所有（非快速）技术执行"SampleOne"方法。快速技术包括：循环和快速扫描伏安/快速扫描/记时方法（<0.1s）和电位溶出分析。快速循环/线性伏安和记时技术以固定增益1执行，除非在“ 编辑程序 ”窗口中选择了“ 使用高ADC分辨率 ”，将增益定义为10。在PSA方法中，自动选择最优增益。

增益变化在连续样品之间带来不确定性（jitter），因此当时间同步的需要非常迫切时，如同在交流伏安中一样，电流响应以固定增益测量。自动增益和平均方法用于伏安法取样（电流值）以及恒电流法取样（电位值），与前段所述的只能用于测量电流的自动换档不同。

10.5 电路与电极的连接管理

Management of electrical connections to the electrodes

电解池开关

Cell on and cell off events

如何管理在电解池接通时与电路的连接和电解池断开时与电路的分离，是非常重要的。恒电位仪的操作利用的是反馈机理，如果所有电极都（还）没有连接，它就不能正常工作，而会达到一个饱和状态，将电源电位施加到电极夹上。当如此一个反馈环路在接通电解池（cell on）时突然关闭，电极将经受一个可能将其损坏的冲击。因此必须采用一个使开和关平缓进行的方案。为此目的，在这个阶段引入了一个可编程的“ 模拟 ”反馈环路，用它控制对电极电位。这种方法消除了开路反馈环路。参比和工作电极总是连接到内部接头上，在电解池不接通时（Off）也是如此。因此在电解池不接通（**cell off**）时也可以测量开路电位。

电解池关闭状态（Cell off situation）：

对电极没有连接，内部反馈环路关闭（= active）。

电解池接通事件（Cell on event）：

首先连接对电极，1ms之后内部反馈环路打开。

电解池关闭事件（Cell off event）：

首先断开对电极，1ms之后内部反馈环路再次关闭。

当使用双恒电位仪时，第二工作电极将与对电极同时连接。

从恒电位仪切换到恒电流仪

Switching from potentiostat to galvanostat

在“电流控制电位溶出分析”中, Autolab在测量过程中从恒电位仪切换到恒电流仪操作。由于这个过程的执行并不是无关紧要的，因此需要进行更加详细的描述。

- *断开对电极，等待3ms*
- *关闭内部反馈环路*
- *切换到恒电流仪：打参比电极反馈，关闭电流跟随器反馈*
- *设置恒电流仪的电流为0，连接对电极，等待3ms*
- *打开内部反馈环路，等待1ms*
- *设置需要的电流*

当选择零电流恒电流仪（PSA化学溶出）和零电流恒电位仪时，对电极被机械断开。

10.6 记录多通道，双恒电位模块和第二信号

Recording Multiple Channels, BIPOT and second signals

GPES软件允许同时记录几个信号，无论来自多种标准模块还是来用户设置的外部设备。在“编辑程序”窗口的第二页，可以选择：

- *双恒电位仪（配置BIPOT模块）
- *辅助信号：任何选择ADC施加的信号
- *电量：计算的电量
- *电位：测量的电位
- *电流：测量的电流
- *ESPR：测量的ESPR信号

而且，当配置multistat模块时，将进行多通道取样。应该清楚，所有这些测量都会消耗时间。因此，最低可能的取样时间与同时记录的信号数成正比。

附录一：GPES 软件中测量条件的含义

ADC channel number

ADC 信号通道。

用于选择由 ADC 模块输入信号的通道。

Amplitude

振荡幅度

——交流伏安法中，表示施加的交流信号的变化幅度；

——方波伏安法中，表示方波振动中半峰与峰值之间的差值。

Base potential

基准电位。

指不施加电位时的基准电位。

Begin potential

开始电位。

指开始扫描的电位。

Boundaries for Q+/Q- calculation

选择是否需要指定 Q+/Q- 计算的边界条件

如果需要，请选择，并且在其下方的两个选择项中设置需要计算的电位。

Cell of after measurement

测量结束后是否关闭电极的输出。

如是 “ 选择 ”，表示测量结束后自动关闭电极的输出；否则，仪器根据 Standby Potential/Current 继续施加电压/电流至电解池。

Comment

注释。

可以输入各种的文字注释。

Conditioning potential

预处理电位。

这是按“ 开始 ”键后首先执行的电位。一般用于清洁电极表面，此时应设置一个正电位。当设置为零时，不会施加该电位。当设置为负电位时，即为沉积电位，可以把溶液中的金属离子沉积到工作电极上。

Correct iR-drop during dyn. IR

动态 iR 滴校正选择。

选择时，表示自动进行 iR 滴校正。否则，仅测量欧姆降的阻值。

Current range

电流范围

仅当配置了双恒电位模块时才使用。最大范围为 10mA，最小为 100nA。

Current at potential level

测量在指定序号的脉冲电位下的电流

在差分脉冲安培法中，用于设置测量所指定序号的脉冲电位下的电流。

Current boundaries

电流边界条件

用于设置边界条件，当达到此条件时，测量会停止或反向。

Cutoff on charge

选择是否根据电量值自动切断。

当选择时，在记时电流、记时库仑法中，依据电量进行自动切断。

Cutoff value

自动切断值

当达到所指定的值时，会自动切断当前的测量，跳至下一个步骤。如果是最后一个步骤，则测量停止。

Cutoff value for 2nd signal >(V’):

当第二信号大于指定值时自动停止。

输入指定的值，当测量第二信号大于此值时，测量会自动停止。

Cutoff value for 2nd signal <(V’):

当第二信号小于指定值时自动停止

输入指定的值，当测量第二信号小于此值时，测量会自动停止。

Cutoff value for I< (I’)

自动停止的最小电流值

当电流小于指定值时切断

Cutoff value for I>(I’)

自动停止的最大电流值

当电流大于指定值时切断

Cutoff value for time> :

自动停止的最大时间

当时间大于指定值时终止

Define (vertex) potentials wrt OCP
是否设置把拐点电位都加上开路电位。
选择时，电位扫描时的拐点将自动加上开路电位。

Define start potential w.r.t. OCP
是否设置把开始电位加上开路电位。
选择时，电位扫描时的开始电位将自动加上开路电位。

Deposition potential:
沉积电位
多用于把金属离子沉积在工作电极上。

Direct output file name:
直接输出的文件名
自动保存时的路径与文件名。无需输入扩展名，保存时自动所写文字末加上 “ 0001 ”、“ 0002 ” 等编号。

Duration of measurement
测量周期。
在 ECN 电化学噪声方法中，用于设置总的测量时间。当设置了取样时间下，会自动取整至取样时间 X 2 的倍数。

Duration
周期
在预处理过程中的电位施加时间。

Dynamic iR amplitude:
动态 iR 补偿的振幅
指动态 iR 补偿时的方波幅度

End potential
终止电位

Equilibrate with potential pulses:
选择是否在平衡过程中施加电位脉冲。
如果是，可以施加所指定的电压脉冲，但不记录数据；否则，施加的是等候电位。

Equilibration time:
平衡时间。
在预处理后使电极到达平衡的时间，此时，施加的是开始电位（CV 或 VA 法）或者等候电位（CM、ECD 及 PSA 法）

Equilibration threshold value:

取消平衡过程的条件。

如果选择了，则当达到该指定条件时，会自动取消平衡过程，直接进入测量过程。此选项不适用于电流控制状态下。

Final rotation speed (rpm):

在最后的扫描过程中所施加的旋转速率。

仅用于流体动力学的线性扫描方法中。与 Initial rotation speed (rpm)配套，分别设置 RDE 旋转速率的开始和终止转速。

First conditioning potential:

第一个预处理电位。

这是按“ 开始 ”键后首先执行的电位。一般用于清洁电极表面，此时应设置一个正电位。当设置为零时，不会施加该电位。当设置为负电位时，即为沉积电位，可以把溶液中的金属离子沉积到工作电极上。

First potential boundary

第一边界电位。

与“ 第二边界电位 ”一起，用于自动计算阴阳极交换电量。仅当“ 使用边界条件进行 Q+/Q-计算 ”被激活时有效。

First vertex potential

第一个拐点电位。

即 CV 法的边界电位。

Frequency

频率

指方波或交流伏安法中的变化频率。

Highest current range

最大的电流范围。

仅当配置了双恒电位模块时才使用。最大范围为 10mA，最小为 100nA。实际的电流档位将会自动在此范围内进行设置。

Initial rotation speed (rpm)

在首个扫描时的旋转速率。

仅用于流体动力学的线性扫描方法中。与 Final rotation speed (rpm)配套，分别设置 RDE 旋转速率的开始和终止转速。

Initial potential

开始电位。

指开始测量的电位。

Interval time

取样间隔

指测量时的间隔时间。

Linear (1) or square root(2) distr.:

旋转速率按线性（1）或方根（2）方式分布。

仅用于流体动力学的线性扫描方法中。选择 1，表示在所指定的开始和终止旋转速率范围中，按线性的分布；选择 2，则采用平方根的方式分布。

Lowest current range:

最小的电流范围。

仅当配置了双恒电位模块时才使用。最大范围为 10mA，最小为 100nA。实际的电流档位将会自动在此范围内进行设置。

Level

电位/电流序号。

在记时方法中，用于指定所施加的不同电位/电流。

Max. time of measurement

最大测量时间

仅在 PSA 溶出分析方法中，用于设置测量的终止时间。

Maximum di/dQ/dE

设定最大电流/电量/电位变化率

指定最大的电流/电量/电位变化率，当达到此值时，测量终止。

Maximum time interval:

最大取样时间

在稳态电流 CV/LSV 方法中，超过此周期后，电流被认为已经是稳定的。

Maximum time of measurements:

最大测量时间

仅在 PSA 溶出分析方法中，用于设置测量的终止时间。

Measurement temperature:
测量温度。
仅用于 CV 或 CM 中 pH 电极作为第二信号

Minimum abs(di) per second(A):
最小的 di 变化率。
如果在三秒内这个变化率小于设置值，可认为电流是稳定的。

Minimum abs(di/I) per second:
最小的 di/I 变化率。
如果在三秒内这个变化率小于设置值，可认为电流是稳定的。

Minimum variation: (CM)
最小变化率
仅用于记时方法中。当电流变化率达到此值时，测量会自动停止或开始下一个电位/电流。仅当选择 " Specify minimum variation " 时才有效。

Minus current at level
测量在指定序号的脉冲电位下的负电流
在差分脉冲安培法中，用于设置测量所指定序号的脉冲电位下的负电流。

Modulation amplitude:
激励电位的调制幅度。
在差分脉冲伏安法中，表示电位脉冲的高度。当指定的幅度为正值时，脉冲方向与扫描方向一致。如果为负值，则脉冲方向与扫描方向相反。

Modulation time
激励电位的调制周期。
对于 DP 或 DNP 法，常用 0.07 秒，对于交流伏安法，采用 0.5 秒。

Number of cycles
扫描循环数
用于设置需要扫描的次数。
——对于取样间隔少于 0.1 秒的记时方法，是指把所设置的所有电位施加的次数。测量结果后，在电脑内存中仅保存最后一圈的数据，前面的数据全部丢失。因此，通常设置为 1，但对于脉冲电镀试验，则可以设置一个较高的数值。
——对于取样间隔大于 0.1 秒的记时方法，则表示希望测量的循环次数。每一个循环都会包括预处理在内。每次的循环都会覆盖上一个循环，可以利用 " 每圈自动保存 " 的方法对每个循环都进行保存。在两次循环之间，间隔时间会自动根据电脑中的时钟进行记录并自动加到时间参数之中。当达到内存中的最大数据点时，实时显示的图形不再响应，测试继续进行并保存在内存中，当达到指定的循环次数或按" 放

弃 ” 时，会自动重新显示在曲线上。

Number of equilibration scans
平衡扫描循环数
在扫描平均 CV 法中，当达到所指定的扫描循环数后，自动对这些扫描进行平均处理，原有的扫描数据不再保存。

Number of potential steps
设定的不同电位数目
用于指定需要测量的不同电位的数量。

Number of pulses
脉冲数
用于在多脉冲或差分脉冲中的电位脉冲数量。

Number of scans
扫描循环数
——在 CV 法，是指循环扫描次数；
——在流体动力学线性扫描法中，指不同的旋转速率下的扫描次数；
——在伏安法中，指施加的伏安扫描次数。

Phase:
相位角
仅用于交流伏安法。当 Phase sensitive 敏感相位角被选择时，该相位角就是指定电流相对于交流电位的相位差。

Phase sensitive:
是否选择需要敏感相位角
当选择时，要求对交流电位与电流之间施加一定的相位差。

Potential:
电位
这是指施加于第二工作电极的电位。仅用于配置了 BIPOT 模块的仪器。

Potential limit:
终止电位
是指在溶出伏安分析 PSA 方法中，终止测量时的电位值。当电位到达此值时，测量会停止。

Potential shift:

允许的电位偏差

在 VA 伏安分析方法中，该值会被施加于所记录的电位上，因此，可用于记录相对于当前参比电极时的电位，但显示的却是相对于其他参比电极的电位。

Potentials

所需要施加的电位列表

——在记时方法中，用表格的方式列出所需要施加的电位值 Potential、施加电位周期 Duration 及取样间隔 Sample time。电位数量由 " Number of potential levels 不同电位数目 " 所设定。

——在多脉冲安培法中，用于设置每个脉冲电位、周期及是否记录的选择。脉冲电位数目由 " Number of pulses 脉冲数量 " 设定。第三栏 " 是否记录 " 的选择，用于设置是否需要对此电位产生的电流值进行记录。

——在差分脉冲安培法中，用于设置每个脉冲电位及其周期。脉冲电位数目由 " Number of pulses 脉冲数量 " 设定。所记录的是由第二页所指定的两个脉冲电位所产生的电流差。

Pulse time:

脉冲时间

用于定义脉冲所施加的周期。

Purge time:

通气时间。

当仪器连接有 VA663（在硬件设置中，选择 Automatic electrode）时，可出现此功能。用于定义通氮气除氧的时间。

Quick save of previous scan:

快速保存上一次扫描

在 CV 中，当循环次数超过一个循环时，可用本功能快速保存上一个循环的数据。文件保存的路径及文件名由 " Direct output filename " 指定，软件自动在所列的文件名称后加上五位数字的扫描循环数，如 00001、00002 等。

Record Bipotentiostat signal

是否记录第二工作电极的信号

仅出现于仪器安装有 BIPOT 双恒电位模块。用于选择是否记录第二电极的信号。

Record second signal:

是否记录第二信号

软件所记录的第一信号，电流或电位，是记录由 ADC164 模数转换模块其中的一个通道所得到的信号。当此选项被选择时，可记录 ADC164 模块另一指定通道的信号。如果仪器配置了 BIPOT 双恒电位模块，仅用于记录第二电极的信号。

Reverse scan for I> :

当电流大于指定值时反向扫描

设置一个电流值，当测量的电流大于此值时，自动反向扫描。

Reverse scan for I<:

当电流小于指定值时反向扫描

设置一个电流值，当测量的电流低于此值时，自动反向扫描。

Run time:

测量周期

在多模式电化学测量方法中，用于指定测量周期。

Sample time

取样时间间隔

Save every nth cycle:

每隔 n 次循环自动保存一次

在 CV 中，设置软件在每隔 n 次循环后自动保存数据。如果 n=0，软件不会进行自动保存，否则会自动保存第 n 次循环的数据。例如：n=5，保存的是第 1、5、10、15 次循环。保存的路径及文件名由“ Direct output filename ” 指定。软件自动在所列的文件名称后加上五位数字的扫描循环数，如 00001、00002 等。

注意：当反复使用同一个测量条件进行测量时，此自动保存功能会把原有的文件覆盖。故，必须对文件名或路径进行修改。

Scan rate:

扫描速率

——在阶梯电位 CV 方法中，最小的速率为 0.00001V/s。最高的速率则取决于 AD 转换模块的速率、电脑以及每步的电位。在常规循环伏安方法中，最大速率为 4800V/s（如带有 BIPOT 或选择记录第二信号时，则为 2400V/s）。在快速循环伏安方法中，则为 45000V/s。

——在线性电位 CV 方法中，最小的速率为 0.001V/s。这是因为 SCANGEN 模块的局限性。对于 SCANGEN 模块而言，最大速率可达 10kV/s。但正如上面所述，当使用 ADC164 模块时，取样速率不可能大于每秒 4800 个数据点，因此，此时只能达到 10V/s。而当选择 ADC750 模块时，则可以达到 10kV/s，因为 ADC750 的采样速率可达 750000 个数据点/秒。

Second conditioning potential:

第二预处理电位

这是按“ 开始 ”键后第二个需要执行的电位。一般用于清洁电极表面，此时应设置一个正电位。当设置为零时，不会施加该电位。当设置为负电位时，即为沉积电位，可以把溶液中的金属离子沉积到工作电极上。

Second potential boundary:

第二边界电位

与“ 第一边界电位 ”一起，用于设置需要进行阳极/阴极交换电量计算时的边界电位。

Second signal

第二信号

用于表示下面所列的部分均为第二信号的控制条件。

Second vertex potential:

第二个拐点电位

即循环伏安 CV 法中的第二边界电位。

Segment type

方式选择

仅用于 STEP AND SWEEP 阶跃与扫描方法。表示所需要的状态，阶跃 STEP、扫描 SWEEP、不使用 No Used。

Show noise around zero Volt:

显示用零伏取代直流电位时的电位噪声，

仅用于 ECN 电化学噪声方法。当不选择时，电位噪声采用当前的电位实际数据；而当选择此选项时，则以当前电位作为 0V，仅把电位差作为电位噪声显示。

Signal multiplier:

信号放大系数

如选择记录第二信号时，需要设置该信号的放大系数，以便把测量第二信号的电位值更改至其他单位。如：EQCM 信号，需要设置 10880，可直接显示频率的改变值。

Signal offset:

信号偏移量

用于设置第二信号经转换后需要偏移的单位。

Smooth Level:

平滑级别

用于溶出分析法。记录电位——时间曲线，然后用加权平均法对数据进行平滑处理，此数据是指平滑的级别，即需要选择多少个数据进行平均。

Specify cutoff value for 2nd signal:

是否需要采用第二信号的自动停止功能

当记录第二信号时，选择此项目，可依据第二信号的数据进行自动停止或进行下一个电位过程。

Specify current boundaries:
是否使用电流边界条件？
当选择时，当达到指定的电流边界条件时，可反向扫描。在 LSV 方法中，则表示放弃该次扫描，直接进行下一个扫描。

Specify cutoff value:
定义自动停止的数值
当达到该指定的数值时，自动进入下一个步骤，如果已到过测量的最后一个步骤，则试验停止。

Specify maximum di/dQ/dE:
使用最大电流/电量/电位变化率极限
当选择此项目时，要求在一定的取样间隔时间后，电位/电流/电量的改变量也要大于此极限时才进行记录。

Specify minimum variation:
使用最小变化率极限
当选择此项目时，一旦电流或电位的改变量少于此极限时，立即终止记时电流或记时电位法。换言之，当测量信号达到此极限时，试验马上停止，或进入到下一个步骤。

Specify time limit:
使用时间极限。
程序在指定的时间后结束。

Standby potential:
等候电位。
指在不关闭电极输出时所需要维持的电压

Start potential:
开始电位
指预处理结束后开始测量的电位。

Step potential:
阶跃电位
指连续两次电流测量之间的电位跳跃值。

Steps and sweeps table:
阶跃与扫描状态表。
用于设置一系列阶跃与扫描的电位或电位扫描速率。

- Not used：不使用。
- Step：固定的电位。要求输入电位值、周期及取样时间。在此过程中，施加所指定的电位，维持指

定的时间，并依取样时间进行取样测量。即记时电流法。

- Staircase sweep：电位呈阶梯变化的线性扫描。要求输入终止电位、扫描速率、步进电位。此时，由上一步的电位开始扫描至终止电位。即线性扫描。
- Linear sweep：电位呈线性变化的线性扫描。仅当仪器配置了 SCANGEN 模块才出现，代替 Staircase sweep。

Stirrer off during conditioning:
在预处理过程中停止搅拌。
当仪器配套 VA663 时，选择是否在预处理过程中停止对溶液的搅拌。

Stirrer off during deposition:
在沉积过程中停止搅拌。
当仪器配套 VA663 时，选择是否在沉积过程中停止对溶液的搅拌。

Stop equilibration at threshold:
是否在达到条件时停止平衡步骤
如果在平衡过程中达到了此条件，立即终止平衡过程，直接开始测量。

Stop scan
停止扫描
指当电流到达所设置的最大或最小极限时，停止扫描测试。

Stop scan at I< :
当电流小于指定值时停止
指当电流到达所设置的最小极限时，停止扫描测试。

Stop scan at I> :
当电流大于指定值时停止
指当电流到达所设置的最大极限时，停止扫描测试。

Stripping current
溶出电流
在电流控制溶出伏安法中，用于设置溶出电流。

Surface area:
样品面积。
用于计算电流密度。默认值为 1cm^2。该值必须在测量之前输入，否则无效。

Switch cell off when I=0 A:
当电流为零时关闭电解池
仅用于取样间隔少于 0.1 秒的记时电位法。当选择此项目时，当电流为 0A 时，自动关闭电解池。此时流经电解池的电流肯定是 0A。否则，当电解池仍然处于“ 开 ”的状态，虽然电流为零，但仍旧有小量偏移电流（最大为所选择电流档位的 0.2%）输出。

tafel plot:
tafel 曲线图
选择是否采用 tafel 曲线图显示。此时，曲线以 E 电位作纵坐标，log（I）作为横坐标。注，有可能 X 轴的标记仍旧为 I。

third conditioning potential:
第三预处理电位
这是按“ 开始 ”键后第三个需要执行的电位。一般用于清洁电极表面，此时应设置一个正电位。当设置为零时，不会施加该电位。当设置为负电位时，即为沉积电位，可以把溶液中的金属离子沉积到工作电极上。

time to wait for OCP:
测量开路电位时的等待时间。
时间为零时，一直测量开路电位，直至手动按下“ ACCEPT ”键。否则，把指定的时间后的电位作为开路电位。在程序测量中，即便该时间为零，程序会把 2 秒后的电位作为开路电位进行测量，以免无限期等待。

Time
脉冲周期
指定每个脉冲的周期。

title and subtitle:
图形的标题和副标题。
可以输入任何字符，包括中文字符。用于简明扼要地描述本次测量的样品。

total time
施加电位周期
在阶跃与扫描方法中，指每个阶跃维持的周期。

type of signal:
第二信号类型
- Aux signal：获取来自 ADC 模块的外界信号。需指定信号输入的通道。
- Charge：显示所计算的电量值。
- Potential：所测量的电位值。

- Current：所测量的电流值。
- ESPR：获取来自 ESPR 仪器的信号，对信号采用默认的放大系数。同样需要指定 ADC 模块中的信号通道。
- PH：显示由 PX 模块所输入的 pH 值。
- PX：显示由 PX 模块所输入的 PX 值。

Use ADC750:

ADC750 模块的使用选择。

当仪器配置有 ADC750 模块时可选择。如果取样时间小于 100us，应选择 ADC750，以满足快速取样的需求。

Use boundaries for Q+/Q- calc.:

是否计算 Q+/Q-边界条件的选择。

选择时，软件自动对所设置的两个边界电位进行阴阳极交流电量计算。此功能主要用于在电镀研究中所采用的循环伏安溶出 CVS 法。如果不选择此项目，则把循环伏安的两个拐点作为计算的边界电位。

Use dynamic iR-compensation:

是否使用动态 iR 补偿的选择。

此功能用于在测量过程中进行欧姆降的测量及校正。对于测量过程中欧姆降发生改变的体系非常有用。在每一个电位，不管是循环伏安中的每一步，或者记时安培法中的每一步，都会施加一个小振幅的高频方波信号，通过计算响应的电流，从而计算欧姆降。

注意，对于此技术，有以下的限制条件：

- 循环伏安中的扫描速率必须是有限的；
- 不能与 RDE、ARRAY、ADC750、BIPOT、pX、ECD 模块以及 EQCM 等其他的仪器设备联用，因为这些设备需要作为其他信号进行记录。
- 必须对硬件进行一定的修改，故不能用在旧型号的仪器上。
- 仅工作于高速模式下。

Use ECN module:

是否使用 ECN 模块的选择。

当仪器配置有 ECN 模块时可选择。当选择时，可使用 ECN 模块进行电化学噪声测量，可使用普通参比电极。否则，用普通方法进行电化学噪声测量，此时，要求三个电极均采用同样的材料。

Use high ADC resolution:

是否采用较高的 ADC 分辨率的选择。

在快速扫描时，程序必须选用一个固定的放大系数。当选择此选项时，系数为 10，否则为 1。

Use lowest possible interval time:

使用最短的取样时间间隔。

当选择此项目时，取样时间不再需要输入，自动根据电脑的速率以及 AD 转换模块的类型计算。通常约 19 μs。

Value of alpha:

α *值。*

默认值为 1。在 CV 中，α=1 时，表示仅测量法拉第电流，小于 1 时，可测量部分电容性电流（充电电流）。最小值为 0.25。

Wait after end potential/current:

是否需要在终点电位/电流时进行记时安培法的选择。

当选择时，在扫描至结束电位时，先保持一段时间进行记时安培法测量，然后再停止。记时安培法不会在图形中显示，但数据记录于内存中，并且可以通过 Data presentation 窗口的 File 菜单进行保存。

Wait after first vertex:

是否需要在第一拐点时进行记时安培法的选择。当选择时，在扫描至该拐点电位时，先保持一段时间进行记时安培法测量，然后再反向扫描。记时安培法不会在图形中显示，但数据记录于内存中，并且可以通过 Data presentation 窗口的 File 菜单进行保存。

Wait after second vertex: (CV, staircase cyclic voltammetry, normal or stationary current mode)

是否需要在第二拐点时进行记时安培法的选择。当选择时，在扫描至该拐点电位时，先进行保持一段时间进行记时安培法测量，然后再反向扫描。记时安培法不会在图形中显示，但数据记录于内存中，并且可以通过 Data presentation 窗口的 File 菜单进行保存。

附录二：FRA 软件中测量条件的含义

AC mode:

所施加的频率模式。

可选择：单正弦波、5 个正弦波及 15 个正弦波。

Base frequency

基准频率。

在多正弦波模式时，表示所施加的基准频率，其他的在这频率上进行叠加。

Cell off after measurement

在测量结束后是否关闭电解池的选择。

如是 " 选择 "，表示测量结束后自动关闭电极的输出；否则，仪器根据 Standby Potential/Current 继续施加电压/电流至电解池。

Comments

注释。

允许输入有关实验的各种测量状态描述。

Current range

电流范围

用于设置电流控制试验时的电流范围。

Define potentials w.r.t. OCP

是否把测量电位加上开路电位。

如果选择了，程序会根据 " OCP 等候时间 " 进行等候。当 " 等候时间 " 为 0 时，需要人工接受一个认可的开路电位，然后才能继续进行测量。所设置的电位会加上 OCP 的电位值。注意，预处理和等候电位均不会加上 OCP 开路电位。

Duration of measurement

测量周期。

当使用恒电位/电流的时间扫描时，此周期是指总的测量时间，包括平衡时间在内。

Enable internal ac-input of PGSTAT

允许内部的 PGSTAT 交流输入信号。

是指当使用外部信号时，DSG 信号可以施加至恒电位仪上。

End potential or current

终止电位或电流。

仅用于电位扫描方法或电流扫描方法中。用于指定扫描的终止电位/电流。

Equilibration threshold level

终止平衡的条件选择。

如果选择了，当达到指定的条件时，平衡过程会终止，马上进行测量过程。不适用于电流控制模式。

Equilibration time

平衡时间。

指施加直流电位或电流与实际阻抗测量过程之间的平衡时间。当使用同步测量时，最短时间为 1 秒。

First, second and third conditioning potential or current

预处理的电位或电流。

在进行阻抗测量之前，允许对电极施加 1、2 或 3 个预处理电位/电流。当所对应的周期为零，则忽略此过程。

Interval time

间隔时间。

指在恒电位/电流控制时间——频率扫描方法中，进行频率扫描的间隔时间。最少的时间为 2 秒，也将依据 " 积分的最少循环数 " 和 " 到过定态时的最长时间 " 而定。当达到此间隔时间时，会弹出一个信息窗口以提醒操作者，同时继续进行测量。

New drop

新的汞滴。

选择时，当施加第一个预处理电位时，汞工作台会自动产生一滴新的汞滴以进行实验。仅在连接了汞工作台时才有效。

Potential or current

极化电位/电流。

用于指定测量阻抗时的极化条件。

Repeat pre-treatment before every

设置进行预处理的条件。

可选择：no、Frequency、 Freq. Scan。

——NO：表示仅在测量之前进行一次预处理。

——Frequency：表示在每个频率施加前都进行预处理。

——Freq scan：表示在每次频率扫描之前都进行预处理（此功能仅在电位/电流——频率扫描方法中有效）

Standby potential or current

等候电位/电流。

指测量结束后需要对体系维持的电位/电流。仅在 " 测量后不关闭体系 " 的状态下有效。

Start potential or current

开始电位/电流。

在电位/电流——频率扫描方法中，用于指定开始测量的电位/电流。

Step potential or current

步进电位/电流。

在电位/电流——频率扫描方法中，用于指定电位/电流的步长。

Stirrer on during conditioning

在预处理过程中搅拌。

当仪器配套 VA663 时，选择是否在预处理过程中开启对溶液的搅拌。

Synchronised measurement

同步测量。

此时，在经过相当于平衡过程的时间之后，开始阻抗测量。也允许在施加直流电位/直流电流后的一段固定时间后进行测量。

Stop equilibration at threshold

在到达界限条件时是否停止平衡过程。

如果在平衡过程中达到了此条件，立即终止平衡过程，直接开始测量。

time to wait for OCP

等候 OCP 的时间。

用于设置等候 OCP 稳定的时间。当到达指定的时间后，当前的电位作为 OCP 开路电位，并且开始进行测量。如果设置为零，程序一直处于测量 OCP 的状态，等到人工干预。如果在编程测量中的程序中设置为零，则该时间改为 1 秒。

title and Subtitle

标题和副标题。

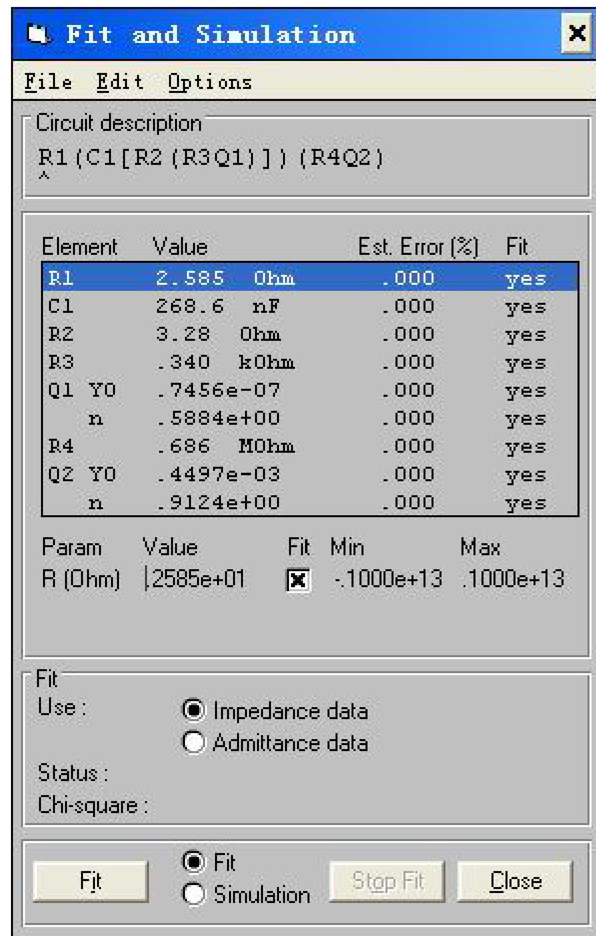
可以输入任何字符，包括中文字符。用于简明扼要地描述本次测量的样品。

附录三：FRA 软件中的模拟与拟合

一、 电路描述码 CDC

CDC 符号	元件	阻抗	导纳	参数
R	电阻	R	$1/R$	R
C	电容	$-j/(wC)$	jwC	C
L	电感	jwL	$-j/(wL)$	L
W	Warburg 阻抗	$1/[Y_0(jw)^{1/2}]$	$Y_0(jw)^{1/2}$	$Y0$
Q	常相位角元件	$1/(Y_0jw)^n$	$(Y_0jw)^n$	$Y0,n$
T	双曲正切元件	$[Y_0(jw)^{1/2}]^{-1}coth[B(jw)^{1/2}]$	$Y_0(jw)^{1/2}\ tanh[B(jw)^{1/2}]$	$Y0, B$
O	双曲余切元件	$[Y_0(jw)^{1/2}]^{-1}tanh[B(jw)^{1/2}]$	$Y_0(jw)^{1/2}coth[B(jw)^{1/2}]$	$Y0, B$
G	G 阻抗	$Y_0^{-1}\ (Ka+jw)^{1/2}$	$Y_0\ (Ka+jw)^{1/2}$	$Y0, Ka$

二、 模拟与拟合窗口 Fit and Simulation window



1 File menu

文件窗口

1.1 Load circuit

调用已保存的等效电路

1.2 Save circuit

把当前的模拟等效电路保存，以便下次的调用。

1.3 Copy to work data

把最近的计算数据，无论是经模拟还是拟合出来的数据，都保存为测量数据。

1.4 Close

关闭。

2 Edit menu

2.1 Circuit Description

等效电路的描述。

打开等效电路窗口，以输入等效电路。也可以通过 “ Insert circuit 插入等效电路 ”，选择插入一些简单的等效电路。如果输入等效电路代码出错，程序不会接受该代码。

2.2 Fit control parameters

模拟的参数

用于设置模拟时的一些参数。

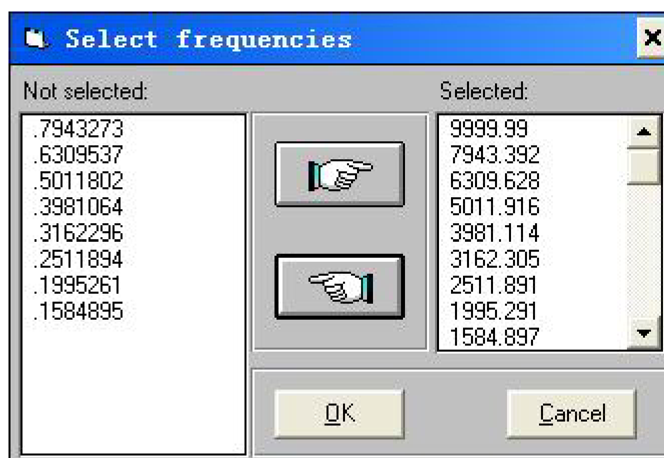
- Maximum change in χ^2 最大改变值：仅当模拟数据的变化量小于此值时，模拟过程才会停止。默认值为 0.001。
- Maximum number of iterations 最大迭代次数：表示每次最大可迭代的次数，如果一直都未能取得一个较满意的数据，则迭代一直进行下去，直到达到此值。默认为 50。通常推荐改为 150 或 350。
- Number of iterations per fitting step 每个模拟的迭代数。表示迭代时采用单迭代还是复合迭代方式。默认值为 1。
- Maximum number of iterations giving no improvement 迭代数据没有改变的最大次数：表示每次迭代时，在指定的连续次数中都没有发生太大改变时，迭代结束。默认值为 6，可采用 36。
- Use weighted fit 是否采用加权迭代法：选择时，表示采用加权迭代分析。默认为 " 已选择 "。

3 Options menu 可选菜单

3.1 Select frequencies

选择频率。

可通过选择频率范围，对曲线进行分次模拟或拟合，以更方便取得结果。



3.2 Use constraints

采用模拟范围。

当选择时，会出现各等效元件的模拟范围。有时可根据需要进行修改。

3.3 Show covariance matrix

显示协方差矩阵。

3.4 Show residual plot

显示残余图形。

用于显示拟合或模拟后的残差。

3.5 Circuit description panel

等效电路描述框

用于输入各种等效电路。

3.6 List of CDC parameters

等效电路元件列表

显示各等效电路元件，及其拟合或模拟后的数据、误差。

3.7 Panel for parameters editing

元件编辑框

可显示各种元件的参数，可用来输入初始值，以及选择是否进行拟合或模拟。如果选择了模拟范围，还可以修改模拟范围。

3.8 Fit panel

模拟框。

可选择采用阻抗数据还是导纳数据进行模拟，也显示当前模拟的状态和整个曲线的误差 χ^2。

3.9 Fit/Simulation switch

模拟或拟合选择。

用于选择对曲线进行拟合 Fit 还是把输入的值模拟一条曲线 Simulation。

4 Using fit and simulation 模拟或拟合的基本步骤。

4.1 根据测量数据，拟合等效电路

4.1.1 调用测量数据；

4.1.2 根据需要，选择需要的曲线窗口，通常选择 Bode 图与 Nyquist 图（即阻抗的实部~虚部图）；

4.1.3 在 Nyquist 图中，通过找圆，确定 Rs、Rp 或 Rct、C 的初始值。如果有两个或以上的半圆时，可继续通过找圆，确定后几个半圆的 Rp 和 C 值。如果有扩散效应，可通过线性回归，判断斜率，以确定是否 Warburg 韦伯阻抗。

4.1.4 在分析菜单中选择 Fit and Simulation 模拟与拟合；

4.1.5 确认在窗口底部的 Fit/Simulation 模拟/拟合选择处于拟合 Fit 模式；

4.1.6 调用已保存的等效电路（Fit and Simulation 窗口——File menu 文件菜单——Load circuit 调用等效电路），或打开等效电路框手动输入等效电路；

4.1.7 无论是手动输入等效电路元件，还是在已知的等效电路中插入元件，均为插入到光标的位置，故，可以复合在用户定义的等效电路中；

4.1.8 点击 OK 回到模拟与拟合窗口，等效电路显示在等效电路框中，每个元件自动会带有顺序号，如：R1、R2、R3、C1、C2 等。

4.1.9 逐一点击每个元件，输入初始值，或保留默认值，并选择是否需要拟合此元件。如果选择了元件范围，则还需要调整元件的拟合范围；

4.1.10 在模拟框中，选择采用阻抗数据还是导纳数据；

4.1.11 点击 Fit 拟合按钮；

4.1.12 如果拟合的效果还不是太好，可以再次点击 Fit 键再次拟合，一直到最佳的结果；

4.1.13 拟合的结果会自动复制到分析窗口中；

4.1.14 有时会出现一些错误的信息，点击 OK，然后重新调用等效电路即可；

4.1.15 如果拟合结束了，可以选择保存等效电路；

4.1.16 如果希望使用拟合结果或保存此结果，可以选择 Copy to Work data（保存为工作数据），可取代了实际的测量数据，而显示的是拟合的结果数据；

4.1.17点击 Close 键，关闭整个模拟与拟合窗口。

4.2 根据等效电路数据，模拟实际的曲线（以 FRADEMO 文件为例）

4.2.1 从目录：\AUTOLAB\TESTDATA 中调用文件 FRADEMO；

4.2.2 选择 Data presentation Window——Analysis 菜单——Fit and Simulation；

4.2.3 确认模拟与拟合选择处于模拟 Simulation 位置；

4.2.4 打开 Fit and Simulation 窗口——File 菜单，调用已知的等效电路；

4.2.5 或者打开等效电路框，手动输入等效电路；

4.2.6 无论是手动输入等效电路元件，还是在已知的等效电路中插入元件，均为插入到光标的位置，故，可以复合在用户定义的等效电路中；

4.2.7 点击 OK 回到模拟与拟合窗口，等效电路显示在等效电路框中，每个元件自动会带有顺序号，如：R1、R2、R3、C1、C2 等。

4.2.8 逐一点击每个元件，输入模拟值；

4.2.9 在模拟框中，选择采用阻抗数据还是导纳数据；

4.2.10 点击 Simulation 模拟按钮；此时，会显示根据所输入的各个元件值模拟得到的曲线；

4.2.11 如果模拟结束了，可以选择保存等效电路；

4.2.12 如果希望使用模拟结果或保存此结果，可以选择 Copy to Work data（保存为工作数据），可取代了实际的测量数据，而显示的是模拟的结果数据；

4.2.13 点击 Close 键，关闭整个模拟与拟合窗口。